Über

Synthesen in der Cumaronreihe.

Habilitationsschrift

der

hohen philosophischen Fakultät zu Rostock

zur

Erlangung der venia docendi

vorgelegt

von

Dr. phil. **Richard Stoermer**

aus Breslau.

Rostock.

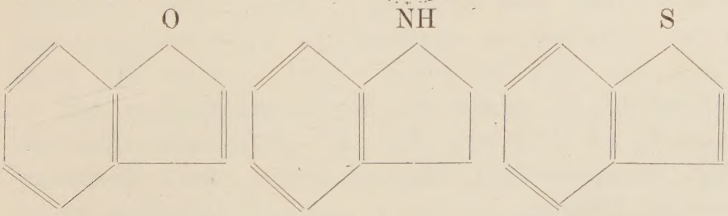
Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1897.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Theoretischer Teil.

Unter den indifferenten Bestandteilen des Steinkohlentheers ist vor etlichen Jahren[1] ein sauerstoffhaltiger Körper aufgefunden worden, der sich bei näherer Untersuchung als identisch erwies mit dem Cumaron, jenem zuerst von Fittig und Ebert[2] durch Spaltung der Cumarilsäure erhaltenen eigentümlichen Körper. Derselbe ist später synthetisch aufgebaut worden und demgemäss aufzufassen als durch Verschmelzung eines Furan- und eines Benzolringes entstanden, wie das Indol durch Combination eines Pyrrol-Benzol- und das Thionaphten eines Thiophen-Benzolringsystems



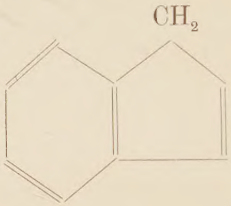
Cumaron Indol Thionaphten.

Von diesen ist das letztere bisher im Steinkohlentheer nicht nachgewiesen und es ist eine schwer zugängliche Substanz. Alle drei Verbindungen zeigen in ihrem

[1] Ber. 23, 78 (1890).
[2] Ann. 216, 168.

äusseren Bau die grösste Übereinstimmung mit den Inden, dem einzigen Fünf-sechsringcomplex, der bisher ausserdem noch im Theer aufgefunden ist[1].

Inden:



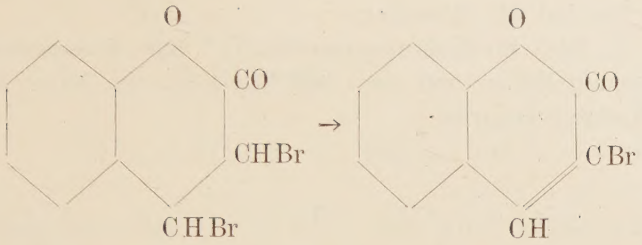
Cumaron und Inden zeigen auch chemisch grosse Ähnlichkeit, indem ersteres sich häufig geradezu wie ein Kohlenwasserstoff verhält. Beide sind äusserst beständig gegen Alkalien, auch schmelzende, bilden mit Pikrinsäure Pikrate, addieren leicht Brom, werden leicht durch conc. Mineralsäuren verharzt, lassen sich beide an derselben Stelle hydrieren, und bilden, wie kürzlich von Dennstedt und Ahrens[2] festgestellt wurde, mit salpetriger Säure beide krystallinische Nitrosite.

Von Derivaten des Cumarons sind bisher nur verhältnismässig wenige bekannt geworden; aus Cumaron selbst einstweilen nicht darstellbar, sind sie meist nur nebenher oder zufällig erhalten worden, oder auf synthetischem Wege, der die Darstellung eines beliebigen Abkömmlings oder Homologen nicht immer gestattet. Diese verschiedenen synthetischen Darstellungsmethoden seien hier kurz betrachtet. Wird Cumarin mit Brom behandelt[3], so werden 2 Atome aufgenommen und es entsteht ein Dibromid, das mit alkoholischem Kali ein Mol. Bromwasserstoff abspaltet und so das α-Monobromcumarin liefert:

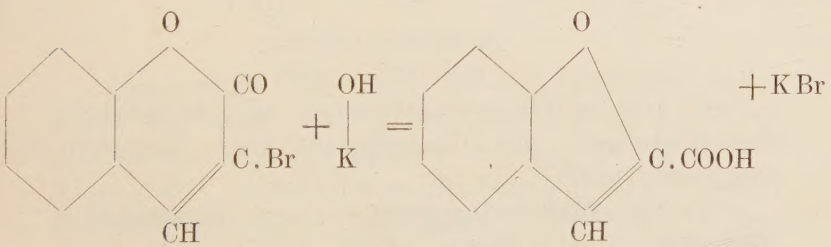
[1] Ber. 23, 3276.

[2] Ber. 28, 1331.

[3] Perkin, Journ. Chem. Soc. 1870, 360; 1871, 37; Zeitschrift f. Chemie 1871, 178.



Beim Kochen dieser Verbindung mit Kalilauge erhielt Perkin das Kaliumsalz einer einbasischen ungesättigten Säure, die er Cumarilsäure nannte, und deren Natur von Fittig und Ebert[1] aufgeklärt wurde. Nach diesen Autoren lässt sich die Darstellung des Monobromides umgehen, wenn man das Dibromid direkt in heisse alkoholische Kalilauge einträgt, kurze Zeit erwärmt, den Alkohol verdunstet und aus dem Rückstande in bekannter Weise die Säure isoliert. Der Vorgang verläuft dabei in folgender Weise:



Die so erhaltene Säure stellt die α-Cumaroncarbonsäure dar, Smp. 190—91°, Sdp. 310—315° fast ohne Zersetzung. Wird die Säure mit Kalk gemischt und erhitzt, so zerfällt sie glatt in Cumaron und Kohlensäure:

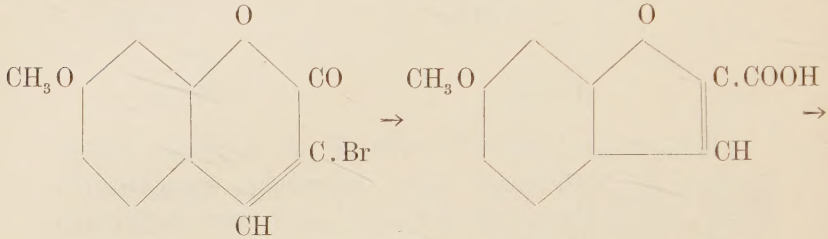
$$C_9H_6O_3 = C_8H_6O + CO_2.$$

Sehr wenige Cumaronderivate sind bisher auf diesem Wege von verschiedenen Autoren aus den entsprechenden Cumarinen dargestellt worden.

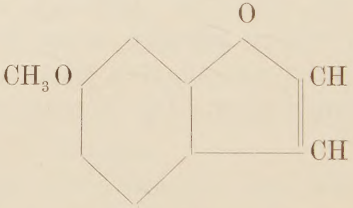
[1] Loc. cit.

Es sind die folgenden:

1. Die m-Methoxylcumarilsäure[1] aus Bromumbelliferonmethyläther und aus dem Silbersalz der Säure das m-Methoxylcumaron



Bromumbelliferonmethyläther m-Methoxylcumarilsäure
Smp. 195,5—196,5 °



m-Methoxylcumaron
Sdp. 178—180 °.

2. Die m-Äthoxylcumarilsäure aus Bromumbelliferonäthyläther[2]; das Cumaron ist nicht dargestellt. Smp. 162—163 °.

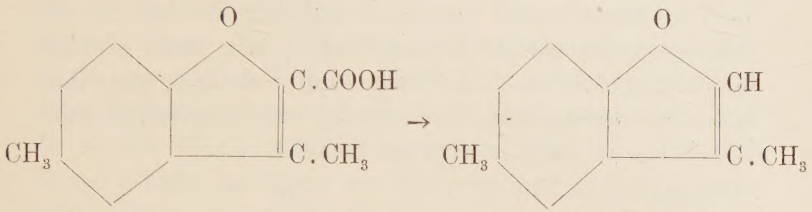
3. Die Diäthoxylcumarilsäure aus Bromäsculetindiäthyläther[3]. Das Cumaron fehlt.

$$(C_2H_5O)_2C_6H_2 < \begin{matrix} O \\ CH \end{matrix} > C.COOH$$

Smp. 195 °.

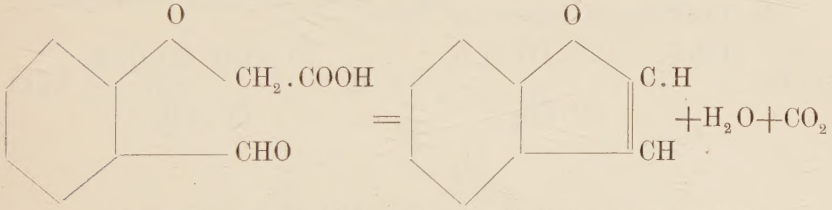
4. Die p-β-Dimethylcumarilsäure[4] aus Bromdimethylcumarin und daraus durch Abspaltung von CO_2 das auch auf anderem Wege erhaltene p-β-Dimethylcumaron:

[1] Will u. Beck, Ber. 19, 1785.
[2] Ber. 19, 1785.
[3] W. Will, Ber. 16, 2119.
[4] Hantzsch, Ber. 19, 1299.



Smp. 224—225° Sdp. 210° bei 228 mm Dr.

Auf rein synthetischem Wege wurde das Cumaron zuerst von Ad. Rössing[1] aus o-Aldehydophenoxyessigsäure dargestellt. Lässt man nämlich auf Natriumsalicylaldehyd Chloressigsäure einwirken, so entsteht die genannte Verbindung, die beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natrium Wasser abspaltet und dabei Kohlensäure verliert.



Cumarilsäure wurde nicht als Zwischenprodukt beobachtet und unter den eingehaltenen Bedingungen fand auch die Perkin'sche Reaktion nur in untergeordnetem Masse statt. Diese wichtige Synthese, die verallgemeinerungsfähig ist, hat zu Darstellungen von Derivaten des Cumarons keine Verwendung gefunden. In gewisser Beziehung hierzu steht die Synthese des Benzoylcumarons von E. Rap[2] aus Natriumsalicylaldehyd und Bromacetophenon. Das zuerst entstehende Produkt geht sofort unter Wasserabspaltung in α-Benzoylcumaron über:

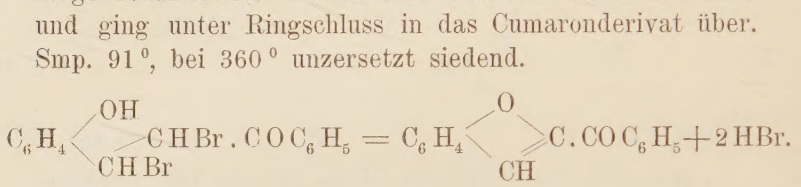
$$C_6H_4\begin{cases}O.CH_2.CO.C_6H_5\\CHO\end{cases} = C_6H_4\begin{cases}O\\CH\end{cases}\!\!>C.CO\,C_6H_5 + H_2O$$

Dieselbe Verbindung ist kürzlich auch von

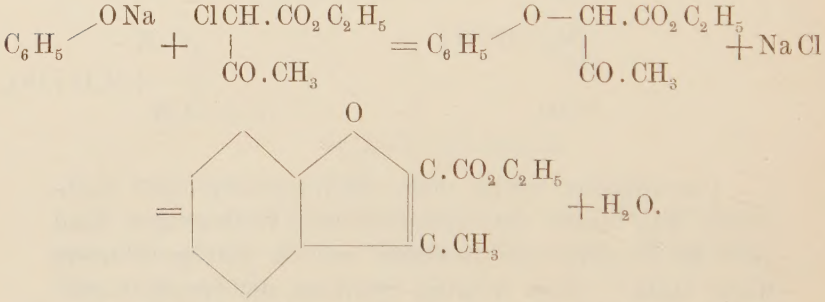
[1] Ber. 17, 3000.

[2] Gaz. chim. ital. 25, II, 285; Ber. 29, Ref. 290.

v. Kostanecki und Tambor[1] erhalten worden, als sie das o-Oxybenzalacetophenondibromid mit starker Kalilauge behandelten. Das Bromid verlor dabei 2 Mol. HBr und ging unter Ringschluss in das Cumaronderivat über. Smp. 91°, bei 360° unzersetzt siedend.



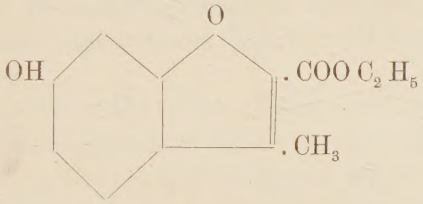
Durch Schmelzen mit Kalihydrat wird unter Bildung von Cumaron die Benzoylgruppe abgespalten. Bei weitem am wichtigsten von allen Synthesen zur Darstellung von Cumaronderivaten sind die von Hantzsch[2] geworden, welcher α-Chloracetessigester auf Phenole bezw. deren Natriumsalze einwirken liess. Beim Phenol selbst verläuft die Reaktion in folgendem Sinne:



Der intermediär entstehende Phenoxylacetessigester wurde nicht isoliert, sondern gleich dem condensierenden Einfluss conc. Schwefelsäure ausgesetzt. Dabei entsteht β-Methylcumarilsäureester, der bei der Verseifung β-Methylcumarilsäure liefert. Diese zerfällt bei raschem Erhitzen fast vollständig in Kohlensäure und β-Methylcumaron, Sdp. 188—89°. Die Methylgruppe veranlasst also einen auffallend schnellen Zerfall, denn die Cumarilsäure selbst ist unzersetzt destillierbar und zerfällt erst beim Erhitzen

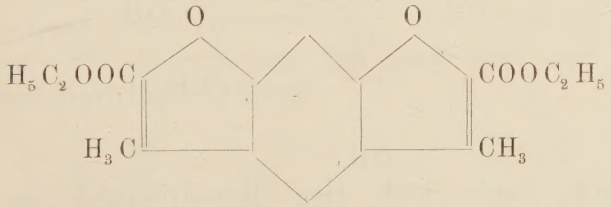
[1] Ber. 29, 237.
[2] Ber. 19, 1290.

mit Kalk. Diese Verminderung der Stabilität des Moleküls durch die in β-Stellung befindliche Methylgruppe zeigte sich auch im Verhalten der nach der Fittig-Ebertschen Methode dargestellten β-p-Dimethylcumarilsäure (s. o. No. 4), die identisch ist mit der auf dem eben beschriebenen Wege erhaltenen Säure aus p-Kresol und Chloracetessigester. Auch diese Säure gab schon beim schwachen Erhitzen über den Schmelzpunkt Kohlensäure ab und lieferte so das allerdings leichter bei der Destillation mit Kalk sich bildende Dimethylcumaron[1]. In analoger Weise haben Hantzsch und seine Schüler noch eine Reihe von Cumaronderivaten dargestellt. Aus Resorcinnatrium und Chloracetessigester[2] wurde erhalten der m-oxy-β-Methylcumarilsäureester und zwar nur das eine der beiden möglichen Isomeren dieser Form:



Smp. 178°.

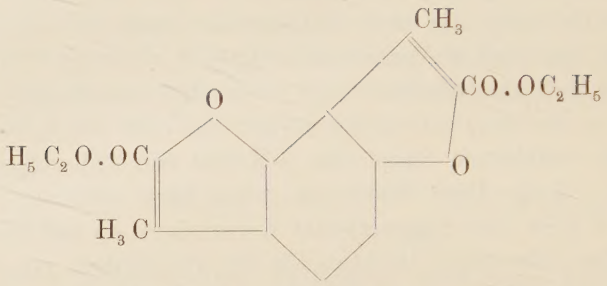
und daraus das m-Oxymethylcumaron vom Smp. 96—97°. Daneben entstanden die beiden möglichen Benzodifuranderivate durch Condensation zweier Moleküle Chloracetessigester mit Resorcin:



Norm. m-Benzodifuranderivat, Smp. 186°,
Antracenähnlich,

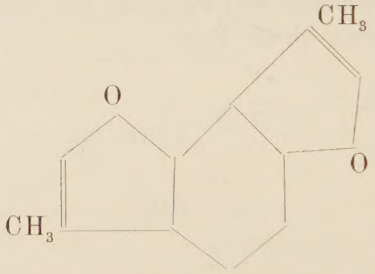
[1] Ber. 19, 1300.
[2] Ber. 19, 2929.

und

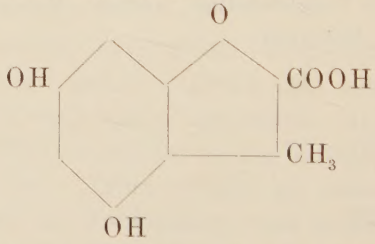


Iso-m-Benzodifuranderivat.
Smp. 140—141° — Phenantrenähnlich.

Aus der Säure des phenantrenähnlichen Körpers wurde das Cumaron vom Smp. 27° erhalten[1]:

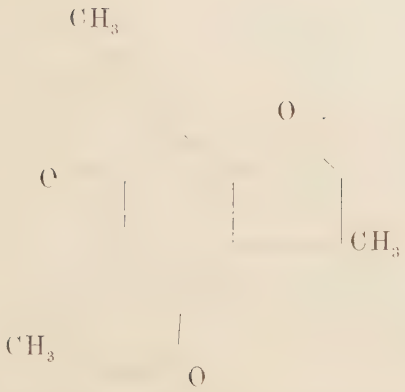


Phloroglucin liefert nur eine Dioxymethylcumarilsäure, die m-ana-Dioxymethylcumarilsäure vom Smp. 281°,



dagegen wurde noch eine Benzotrifurancarbonsäure erhalten, die beim Destillieren mit Kalk ein Benzotrifuran vom Smp. 115—120° ergab:

[1] Ber. 20, 1337.



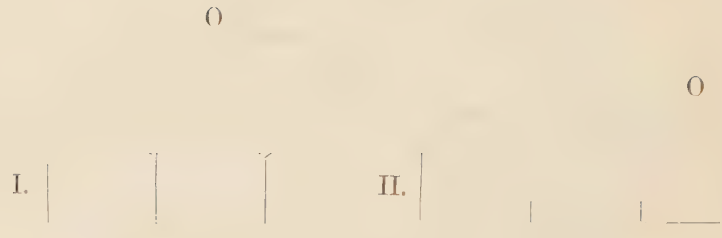
Hydrochinon lieferte nur ein einziges Produkt[1], den p-Benzo-dimethyldifurandicarbonsäureester, dessen Constitution nicht ermittelt werden konnte. Das daraus dargestellte Dimethylbenzodifuran krystallisiert in grossen Tafeln von eigenartigem Geruch und blauer Fluorescenz. Smp. 108°.

Vom Brenzcatechin[2] aus wurde nur der Difurandicarbonsäureäther und die freie Säure dargestellt.

Auch p-Nitrophenol[3] konnte mit Chloracetessigäther kondensiert, und so der p-Nitromethylcumarilsäureäther und die freie Säure erhalten werden. (Smp. 74° und 178°, die Schmelzpunkte liegen auffällig niedrig.) Das Cumaron wurde nicht dargestellt.

Weit interessanter sind die aus den Naphtolen[4] abgeleiteten Cumaronderivate; das aus α-Naphtol entstehende ist eindeutig, dagegen sind zwei sich vom β-Naphtol ableitende denkbar.

[1] Ber. 20, 1334.
[2] Ber. 20, 1337.
[3] Ber. 20, 1332.
[4] Ber. 19, 1301.



α-Naphtofuran β-Naphto-β-Furan

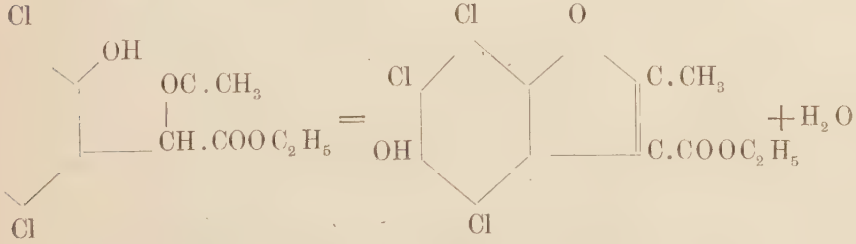
β-Naphto-α-furan,

deren erstes Isomeres sich der Anthracenreihe, deren zweites sich der Phenantrenreihe anschliessen würde. Hantzsch und Pfeiffer haben diese Körper Naphtofurane genannt und unterscheiden die beiden Isomeren als β-Naphto-β-furan und als β-Naphto-α-furan, je nachdem der Ringschluss zum anderen β- oder zum α-Kohlenstoffatome stattfindet. Die Producte aus α-Naphtol waren der Methyl-α-Naphtofurancarbonsäureester, die Säure und das Methyl-α-Naphtofuran, (Smp. 108°, 243—45°, 34—35°), aus β-Naphtol wurde aber statt der erwarteten beiden isomeren Furane nur ein einzigstes erhalten, das Hantzsch wegen seiner Ähnlichkeit mit dem α-Naphtofuran der Klasse der β-Naphto-α-furane zuzuteilen geneigt ist. Indessen hat Hantzsch Beweise für diese Auffassung nicht beigebracht und sie ist auch willkürlich, denn ein Blick auf die drei Formelbilder zeigt, dass auch Formel II grosse Ähnlich-

keit mit I hat, in der man sich den Fünfring nur um ein Kohlenstoffatom nach unten verschoben zu denken braucht, um zu II zu gelangen, dass dagegen Formel III den Fünfring in genau entgegengesetzter Lage enthält wie Formel I.

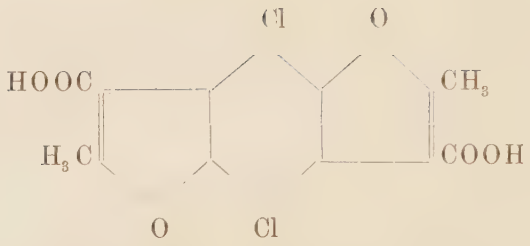
Die Produkte aus β-Naphtol waren der Carbonsäureäther, die Säure und das Methyl-β-naphtofuran selbst. (Smp. 100°, 253—54°, 59°). Ein nicht methyliertes Naphtofuran oder Benzocumaron, wie man es auch bezeichnen könnte, also die Muttersubstanz obiger Verbindungen, ist bisher nicht bekannt, seine Synthese wird unten beschrieben werden.

Eine weitere Synthese von Cumaronderivaten, die aber sehr verbreiteter Anwendung nicht fähig sein dürfte, fand M. Ikuta[1], als er Natriumacetessigester auf Chloranil einwirken liess. Die beiden Substanzen condensieren sich zuerst zu Trichlorchinonacetessigester, der bei der Reduktion mit Zinkstaub und Schwefelsäure Trichlorhydrochinonacetessigester bildet. Durch Eisessig und wenig conc. Schwefelsäure geht dies Produkt in Trichlor-p-oxy-cumaron-α-Methyl-β-carbonsäureester vom Smp. 138° über:



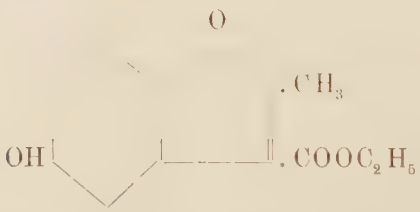
Die daraus dargestellte freie Säure schmilzt bei 258°. Mit 2 Mol. Natriumacetessigester erhält man ganz dementsprechend eine Dichlorbenzodifurandimethyldicarbonsäure von eindeutiger Lagerung, die ohne zu schmelzen sublimiert.

[1] Journ. f. pr. Chemie 45, 65.



Aber auch Chinon selbst liefert in alkoholischer Lösung, mit Acetessigester und Chlorzink erwärmt, neben Hydrochinon p-Oxy-α-Methyl-β-Cumarilsäureester vom Smp. 137° und auch den entsprechenden Benzodifuran-dicarbonsäureester.

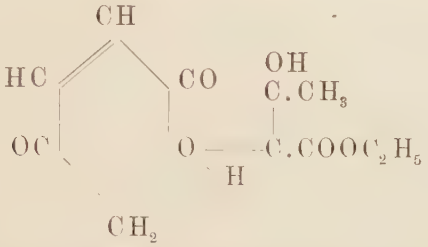
Eine kritische Beleuchtung erfuhr diese Synthese durch Gräbe und Levy[1] bei der Untersuchung der Condensationsprodukte aus Toluchinon und Acetessigester. Gräbe verficht darin die Anschauung, dass dem eben genannten Benzofuran nicht unbedingt die Formel eines p Oxycumarons zukommen müsse:



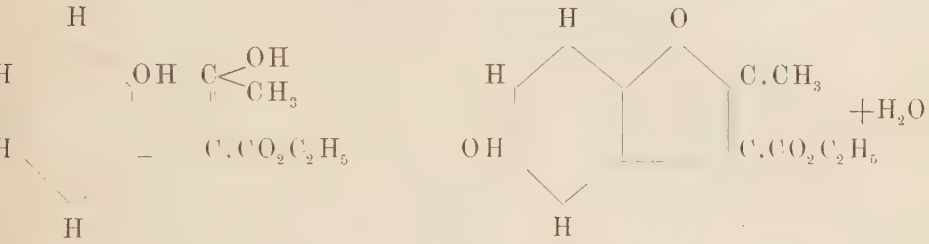
sondern dass eine andere dieselbe Berechtigung habe, nämlich diese:

[1] Ann. 283, 245.

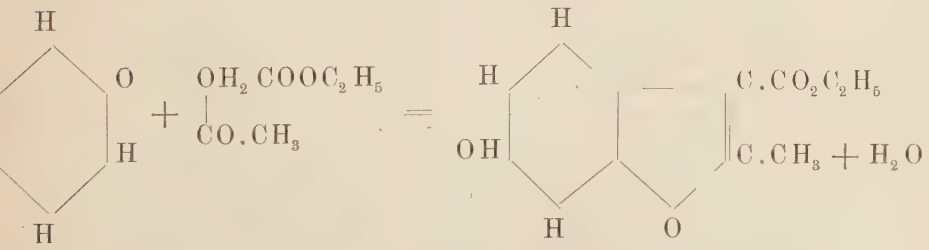
Ikuta erklärte die Bildung dieser Substanz dadurch, dass zunächst ein Additionsprodukt folgender Form entstände:



das durch Umlagerung in ein Hydrochinon und durch Wasserabspaltung in das p-Oxycumaron überginge:



Gräbe und Levy deuten sie so, dass der Sauerstoff des Acetessigesters einer der so leicht vertretbaren H-Atome im Chinon ersetze, und dass unter gleichzeitiger Reduktion zum Hydrochinon und Wasserabspaltung ein m-Oxy-cumaron entstünde.



Dies so entstandene Produkt müsste in naher Beziehung zu dem m-Oxycumaron von Hantzsch (s. o.) stehen.

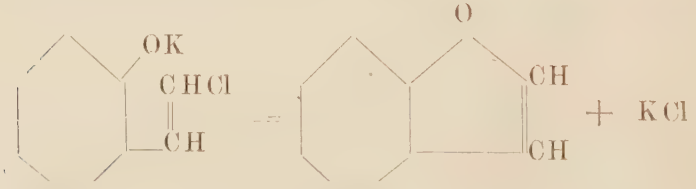
Zu entscheiden wäre diese noch offene Frage nur

durch eine Synthese, welche α methylierte Cumarone darzustellen gestattete, die bisher aber noch nicht bekannt ist.

Auf eine interessante Bildungsweise eines Cumaronderivates, des m-Acetyl-α-o-Oxycumarons[1], aus β-Furalläonlinsäure $C_4H_3O.CH=C(CO.CH_3)CH_2.COOH$, die aber keine allgemeine Bildungsweise darstellt, sei der Vollsändigkeit wegen hier nur hingewiesen.

Obwohl nun nach allen Untersuchungen, von Fittig-Ebert, Rössing, Hantzsch, die Konstitution des Cumarons so gut wie völlig sicher gestellt war, so ist doch noch ein Beweis für dieselbe beigebracht worden, der einen Zweifel überhaupt nicht wohl zulässt.

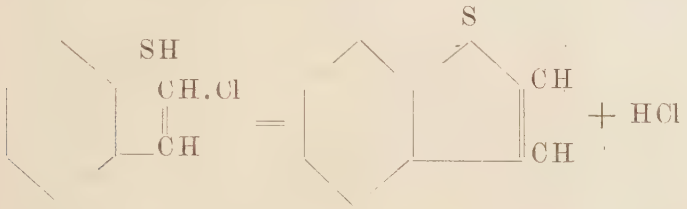
G. Komppa[2] bediente sich dazu des schon von Lipp[3] dargestellten o-Nitro-ω-Chlorstyrols, das er zu dem bekannten o-Amido-ω-Chlorstyrol reduzierte. Dies lässt sich diazotieren und dann durch Kochen mit Wasser in o-Oxy-ω-Chlorstyrol überführen. Behandelt man dies mit Kalilauge, so spaltet das Salz beim Erwärmen KCl ab, und mit den Wasserdämpfen destilliert Cumaron über vom Sdp. 172—174°, das alle Eigenschaften des reinen Körpers zeigte. Hiernach ist seine Constitution endgiltig festgestellt:



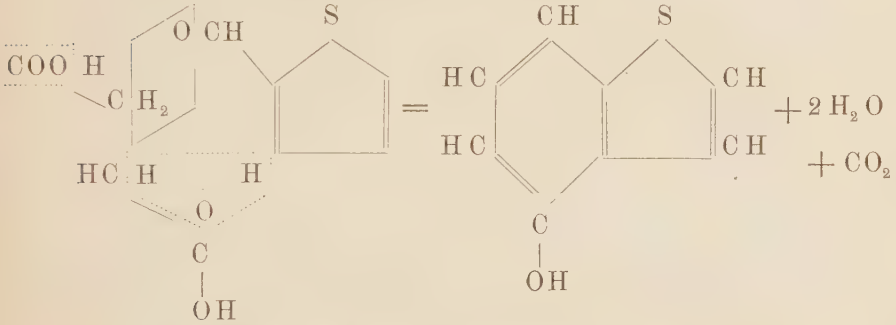
In ganz analoger Weise ist aus dem o-Mercaptan des ω-Chlorstyrols das Thiocumaron oder Thionaphten, wie es besser genannt wird, von Gattermann[4] und

[1] Kehrer und Kleeberg. Ber. 26, 347.
[2] Ber. 26, 2971.
[3] Ber. 17, 1070.

Lockhardt[1] dargestellt worden, an dessen Gewinnung sich schon sehr viele Chemiker vergeblich versucht haben[2].



Von diesem Thionaphten ist meines Wissens nur ein einzigstes Derivat bekannt geworden, das Oxythionaphten von Biedermann[3], das aus Thiophenaldehyd, bernsteinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid nach der Methode von Fittig und Erdmann[4] erhalten wurde:



Ausser diesen angeführten Methoden, die zum Cumaron oder seinen Derivaten führen können, sind noch verschiedene Versuche bekannt, die auf deren Darstellung abzielten, aber nicht zum Ziele führten. Aus gewissen Gründen muss ich sie kurz anführen. Zuerst deutete Autenrieth[5] an, dass man aus dem Phenoxylacetal durch Alkoholabspaltung zu Cumaron gelangen könne:

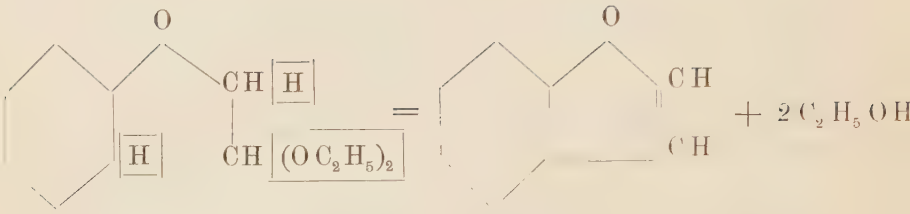
[1] Ber. 26, 2808.

[2] Autenrieth, Ber. 24, 161 u. ff., Delisle, Ann. 260, 250, Hantzsch, Ber. 19, 1297, 2400, Tiemann, Ber. 19, 1667.

[3] Ber. 19, 1432, 1617.

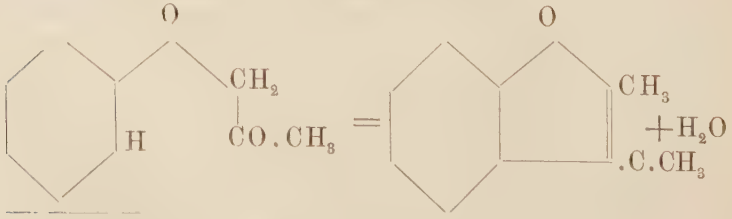
[4] Ann. 227, 242.

[5] Ber. 24, 159.



Ob er den Versuch ausgeführt, ist aus seiner Publication leider nicht ersichtlich. Wohl aus diesem Grunde nahm später Pomeranz[1] diesen Versuch wieder auf und stellte auch den zugehörigen Aldehyd daraus dar, doch verlief der Versuch einer Condensation erfolglos. Dass sich in der That sehr leicht Cumaron daraus gewinnen lässt, wird unten dargelegt werden. Autenrieth hatte gleichzeitig auch das Thiophenylacetal $C_6H_5.S.CH_2.CH_2CH(OC_2H_5)_2$ und das Thiophenylaceton $C_6H_5.S.CH_2CO\,CH_3$ dargestellt, um aus diesen zum Thionaphten bezw. Methylthionaphten zu gelangen, doch versagten die verschiedenen Condensationsmittel. Delisle[2] hatte fast zu gleicher Zeit seine Arbeit über Ketosulfide und Ketosulfidsäuren veröffentlicht, nach der er mit denselben Körpern die gleichen Versuche vergeblich angestellt hatte. Es lag nun eigentlich nahe, den vierten dahin gehörigen Körper, das Phenoxylaceton $C_6H_5.O.CH_2.CO.CH_3$ auf seine Fähigkeit, eine intramolekulare Condensation zuzulassen, zu prüfen.

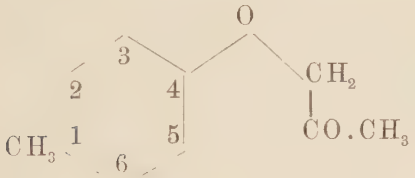
Als ich einen dahingehenden Versuch anstellte, zeigte es sich, dass sich dieser Körper ausserordentlich leicht durch das gewöhnliche Condensationsmittel, conc. H_2SO_4, zu β-Methylcumaron condensieren liess:



[1] Monatshefte f. Chemie, 15, 739.

[2] Ann. 260, 250.

Diese Synthese, der eine gewisse Ähnlichkeit mit der Hantzsch'schen nicht abzusprechen ist, hat den Vorteil vor dieser, dass die Zwischenprodukte, die Phenoxylacetone oder Phenacetole, sich leicht reinigen lassen, und dass beim Ringschluss gleich die Cumarone entstehen und nicht deren Carbonsäureester, welche, verseift, beim Destillieren mit Kalk die Cumarone manchmal nicht ganz rein liefern dürften. Leichter wie beim Phenacetol verläuft der Ringschluss beim p-Kresacetol, noch leichter beim m-Kresacetol, ausgezeichnet auch beim asymm. o-Xylenacetol, weil durch die besetzte Para- rep. Metastellung das Wasserstoffatom bei 5 offenbar sehr beweglich wird.



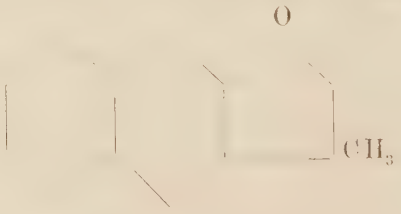
Parakresacetol.

Schon Nuth[1] hat darauf hingewiesen, dass Orthosubstitution die Condensationsfähigkeit bedeutend herabsetzt, dass Metasubstitution dagegen den Ringschluss zuweilen schon ohne Condensationsmittel eintreten lassen kann[2]. Ist das Substituent stark negativer Natur, so wird die Condensationsfähigkeit bei den Phenacetolen sehr beeinträchtigt oder ganz aufgehoben; so konnte aus dem p-Chlor-phenacetol das Cumaron nur in sehr geringer Menge isoliert werden (s. d.), das p-Nitrophenacetol lieferte gar kein Nitrocumaron. Es zeigte hingegen wegen des Eintritts des sauren Radikals die Eigentümlichkeit, ein Wasserstoffatom der Methylengruppe durch Natrium ersetzen zu lassen.

Mit äusserster Leichtigkeit, fast quantitativ gelingt

[1] Ber. 20, 1334, 1338.
[2] Ber. 19, 2929.

die Condensation des β-Naphtacetols zum Methyl-β-Naphtofuran. Hantzsch ist, wie erwähnt, geneigt, das Furan der Phenantrenreihe zuzuweisen. Das nun aus β-Naphtacetol $C_{10}H_7.OCH_2CO.CH_3$ (siehe Exp. Teil) $O.CH_2$. sich bildende Produkt zeigt nun einen um 5° höheren Smp., als das aus β-Naphtoxylacetessigester sich bildende, nämlich 64° gegen 59° (H.) und bräunt sich nicht an der Luft; es ist blendend weiss und hält sich Monate lang unverändert. Es ist daher wohl denkbar, dass hier das andere mögliche Isomere erhalten worden ist. Andrerseits ist es wegen der grossen äusseren Ähnlichkeit der beiden Synthesen auffallend, dass der Ringschluss hier in anderer Weise verlaufen soll. In den Naphtalinderivaten sind, wie durch zahlreiche Untersuchungen festgestellt ist, die α-Kohlenstoffatome besonders ausgezeichnet, und zwar oft derartig, dass Ringschlüsse häufig nach ihnen hin stattfinden, und nicht nach den benachbarten andern β-Kohlenstoffatomen, selbst wenn erstere mit gewissen Substituenten beladen sind. So findet z. B. die Bildung des β-Naphtochinolins[1] aus β-Naphthylamin nach der Skraup'schen Reaction in der Weise statt, dass der Chinolinring phenantrenähnlich gelagert wird, dass also die neue stickstoffhaltige Kette sich an das α-Kohlenstoffatom anschliesst, selbst wenn man ein α-Brom- oder α-Nitro-β-Naphtylamin anwendet. Die scheinbar die Reaction verhindernde Gruppe wird einfach eliminiert. Ich habe nun selbstverständlich nicht unterlassen, nach stichhaltigen Beweisen dafür zu suchen, dass dem eben genannten Methyl-β-Naphtofuran diese Formel



[1] Lellmann, Schmidt, Ber. 20, 3155.

zukommen könnte, indessen sind alle direkten Constitutionsbestimmungen gescheitert. Es wurde zunächst die α-Stellung durch die Nitrogruppe besetzt, die dann nach dem Ringschluss hätte entfernt werden können, wenn sie nicht etwa dabei selbst wie beim β-Naphtochinolin durch die Reaction herausgeworfen war, — aber das α-Nitro-β-Naphtoxylaceton ging gerade wegen Nitrosubstitution, wie sich auch bei anderen Nitrophenolen darthun liess, die Furancondensation nicht ein. Sodann wurde, trotzdem bekannt ist, dass Cumarone durch Permanganat zerstört werden, ein Oxydationsversuch gemacht, weil von einem Naphtalinderivat sich eine grössere Beständigkeit erhoffen liess. Es musste so entweder die schon längst bekannte 2.3-Naphtolcarbonsäure vom Smp. 216° oder die 2.1-Naphtolcarbonsäure vom Smp. 157° entstehen. In der That entstand eine sehr geringe Menge einer gut krystallisierenden, unzersetzt sublimierenden Säure, die bei 211°—213° schmolz, der aber die erforderliche Blaufärbung mit $FeCl_3$ völlig fehlte. Ob dies von irgendwelchen Verunreinigungen herrührt, konnte leider nicht festgestellt werden, da sich eben nur eine sehr geringe Menge der Säure erhalten liess, doch halte ich es für unwahrscheinlich. Andererseits aber liegt der Smp. der 2.1-Naphtolcarbonsäure ja bei 157°, also wesentlich tiefer, ebenso wie der Smp. der α-Phenylglyoxyl-o-carbonsäure

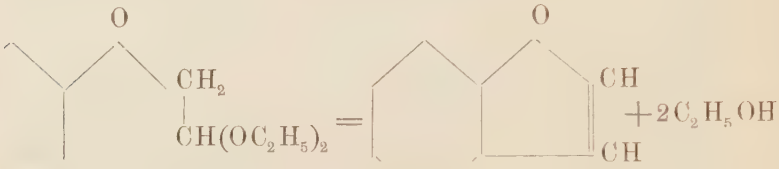
$$C_6H_4<\begin{matrix}COOH\\CO.COOH\end{matrix}$$ (Smp. 138°—140°),

deren Bildung sich durch Oxydation des vorliegenden Körpers auch denken liesse, wie denn durch Oxydation von β-Naphtol oder 2.3 Naphtolcarbonsäure öfter[1] die Bildung dieser Ketonsäure beobachtet wurde.

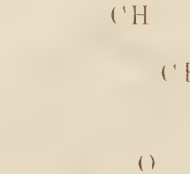
Auf diese Weise waren also sichere Anhaltspunkte nicht zu gewinnen. Wie nun aber oben schon angedeutet, und weiter unten ausführlicher dargethan werden wird,

[1] Ber. 21. 1608. Ber. 26, 1123.

lassen sich aus den verschiedenen Phenoxylacetalen durch gewisse Condensationsmittel mit grösster Leichtigkeit, wenn auch nicht in vorzüglicher Ausbeute, entsprechende nichtmethylierte Cumarone gewinnen, so z. B.

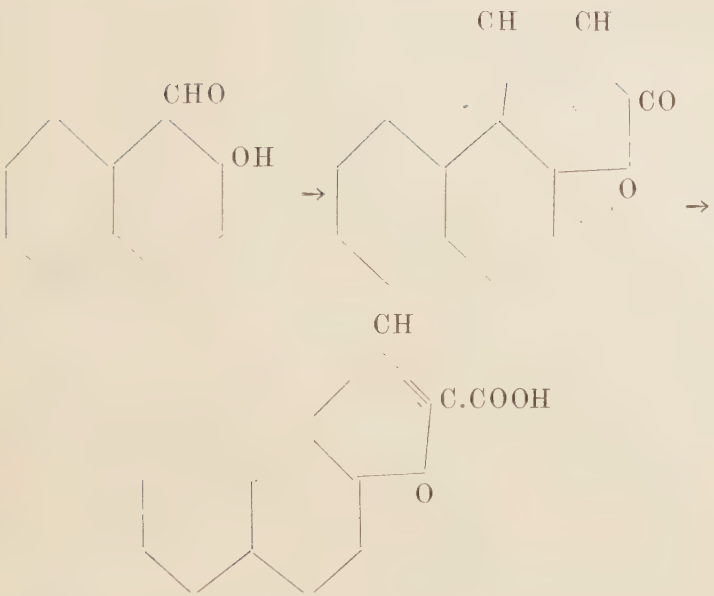


Es war nun mein erstes Bestreben, das aus β-Naphtol so entstehende β-Naphtofuran eingehend zu untersuchen und womöglich dessen Constitution aufzuklären, um einen Rückschluss auf die methylierte Verbindung machen zu können. Das ist in der That geglückt. In Verbindung mit Herrn A. Gieseke habe ich feststellen können, dass diesem Naphtofuran folgende Constitution:



also die eines β-Naphto-α-furans zukommt. Es liess sich nämlich diese Verbindung auch auf anderem Wege synthetisch aufbauen, nämlich aus dem β-Naphtol-α-Aldehyd von Kauffmann[1], der zuerst in das zugehörige Cumarin, daraus in das Dibromid und hieraus in die Cumarilsäure sich überführen liess:

[1] Ber. 15, 805.



Nach Abspaltung von Kohlensäure resultierte dasselbe β-Naphtofuran, wie aus β-Naphtoxylacetal.

Wenn nun der Acetal- oder Aldehydrest

$$-O.CH_2.CH(OC_2H_5)_2 \text{ resp.}$$
$$-O.CH_2.CHO$$

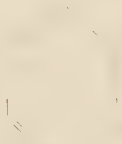
den Ringschluss nach dem α-Kohlenstoffatom eingeht, so ist nicht recht einzusehen, warum der ihm in seinen Reactionen so ähnliche Ketonrest

$$-O.CH_2.CO.CH_3$$

sich anders verhalten soll, und es dürfte der Schluss daher gerechtfertigt erscheinen, dass das obige methylierte Naphtofuran von Hantzsch, wie das meinige, der Phenantrenreihe angehören, dass sich des ersteren niedrigerer Schmelzpunkt aus geringen Verunreinigungen erklärt, die auch der Grund für die baldige Bräunung an der Luft sein dürften, und dass somit das β-Naphto-β-Furan sowie sein Methylderivat noch unbekannt sind.

Da nun die Lagerung des Furankernes in dem

Naphtofuran experimentell bewiesen ist, so lässt sich, auch in Übereinstimmung mit dem Befund bei dem Naphtochinolin und den Phenantrolinen, hieraus ein Rückschluss auf die Konstitution des Naphtalins machen. Da wir im Furanring zwei Doppelbindungen annehmen, so wird dieser sich an das Naphtalinmolekül (vorausgesetzt, dass wir auch für dieses Doppelbindungen annehmen) nur in der Weise anlagern lassen, dass jene erhalten bleiben. Aus dem oben angeführten experimentellen Befund, sowie aus dem Mangel des Auftretens eines Isomeren bei der genannten Reaction folgt nun, dass Doppelbindungen im Naphtalinmolekül nur zwischen α- und β-Kohlenstoffatomen sich befinden können, dass also Formeln, wie diese



nicht mit den Thatsachen in Einklang stehen würden.

Nimmt man aber die Erlenmeyer'sche Naphtalinformel für bewiesen an, so würde daraus folgen, dass eine solche Ringschliessung nach dem β-Kohlenstoffatom, die ohne eine wesentliche Verschiebung der Bindungsverhältnisse, etwa wie im Anthracen,

nicht denkbar ist, überhaupt nicht erfolgen kann. Die Bamberger'sche Naphtalinformel giebt übrigens für die bestimmte eigentümliche Anlagerung keine genügende Erklärung.

Was nun die Bildung der Cumarone aus Phenoxylacetalen anlangt, so ist bereits erwähnt, dass Auten-

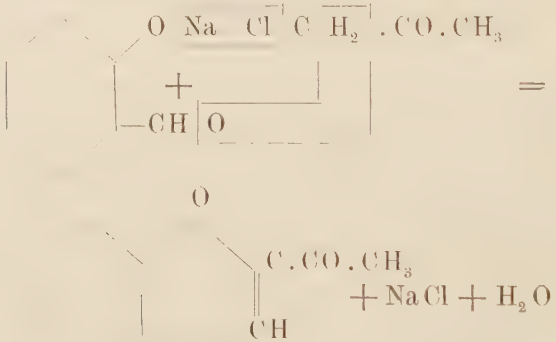
rieth und besonders Pomeranz vergeblich versucht haben, Phenoxylacetal oder den Phenoxylacetaldehyd zu Cumaron zu condensieren. Nun sind die Cumarone, wie längst bekannt, äusserst empfindlich gegen concentrierte Mineralsäuren, und es war daher notwendig, ein anderes Condensationsmittel als solche, zu finden. Als einzigstes Mittel, das zum Ziele führte, stellte sich „Chlorzinkeisessig" heraus, eine 33procentige Lösung von Chlorzink in Eisessig. Die Condensation geht mit äusserster Leichtigkeit vor sich, die aber auch der Grund ist, weshalb das gebildete Cumaron leicht übersehen werden kann, denn so leicht es sich bildet, so leicht wird es durch längeres Kochen mit dem Condensationsmittel wieder zerstört. Es ist für die Reaction gleichgültig, ob man von dem Acetal oder dem daraus durch Erhitzen mit verd. Schwefelsäure dargestellten Aldehyd ausgeht, doch ist praktisch die Verwendung des Acetals empfehlenswerter, weil man die Überführung in den Aldehyd und dessen Reinigung erspart.

Die Bildung von Cumaron erfolgt so schnell, dass man z. B. beim Phenoxylacetal nur eben aufkochen darf, falls die Ausbeute nicht wesentlich leiden soll. Man giesst das Reactionsprodukt zweckmässig sofort in Natronlauge und destilliert mit Wasserdampf ab. Das Cumaron findet sich sofort in den ersten übergehenden Anteilen. Daneben bildet sich naturgemäss immer eine gewisse Menge von Essigäther, die aber durch Destillation leicht von dem Furankörper zu trennen ist. Auch mit conc. Schwefelsäure erfolgt Condensation, doch wird das entstandene Produkt sofort weiter verändert, so dass es nicht zu fassen ist. Was die Trennung der erhaltenen Cumarone von den etwa mit übergegangenen Acetalen oder Aldehyden anlangt (denn eine gewisse Menge Acetal wird immer nur in Aldehyd übergeführt), so ist sie meist durch fractionierte Destillation zu erreichen, denn die Acetale sieden viel höher und die Aldehyde sind unter gewöhn-

lichem Druck nicht destillierbar. Zuweilen lässt sich auch eine Trennung durch Überführung des Cumarons in das Pikrat erreichen, aus welchem es in bekannter Weise leicht wieder abzuspalten ist.

Das Naphtofuran wurde in bequemster Weise durch Destillation mit Wasserdampf gleich rein erhalten, da weder Acetal noch Aldehyd mit diesem flüchtig sind.

Als Analogie zu der oben erwähnten Synthese des Benzoylcumarons von Rap[1] ist die von mir in Gemeinschaft mit Herrn Pollack noch vor der Publikation von Rap ausgeführte Synthese des α-Acetylcumarons aus Natriumsalicylaldehyd und Monochloraceton zu betrachten. Lässt man nämlich auf das in Benzol suspendierte trockne Natriumsalz des Salicylaldehyds Monochloraceton einwirken, so findet unter Abscheidung von Chlornatrium und gleichzeitiger Abspaltung eines Mol. Wasser die Bildung von α-Acetylcumaron statt:



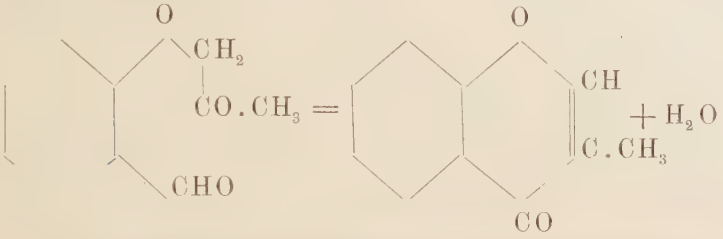
Das intermediär entstehende Produkt, das o-Aldehydo-phenacetol liess sich nicht isolieren. Durch Behandlung mit schmelzendem Ätzkali wurde Cumaron erhalten:

$$C_8H_5O.CO.CH_3 + KOH = C_8H_6O + CH_3.COOK$$

und durch Oxydation der Acetylverbindung mit Perman-

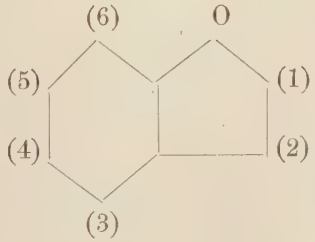
[1] Loc. cit.

ganat die schon bekannte Cumarilsäure $C_8H_5O.COOH$, wodurch zugleich bewiesen war, dass das entstandene Produkt wirklich ein Derivat des Cumarons ist und nicht etwa ein Pyronkörper, dessen Bildung ja a priori nicht ausgeschlossen war:

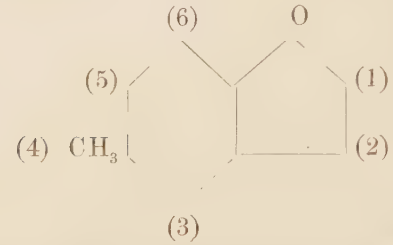


Auch reagiert das Acetylcumaron leicht mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin, welche Reactionen die Pyrone nicht zeigen, welche in Parastellung zum Sauerstoffatom die Carbonylgruppe enthalten. Dass diese Reaction weiterer Anwendung fähig ist und zur Bestimmung der Constitution von Cumaronderivaten dienen kann, hoffe ich später zeigen zu können.

Was die Nomenklatur der Cumarone anlangt, so halte ich es für zweckmässig, die bisherige Bezeichnung als α-β-m-p-Substitutionsprodukte fallen zu lassen, weil sie eine Ungleichwertigkeit in der Bezeichnung der 8 Kohlenstoffatome in sich begreift, und, sowie Isomerien auftreten, undeutlich wird. Ich schlage vor, die Substitutionen in diesem Formelbild

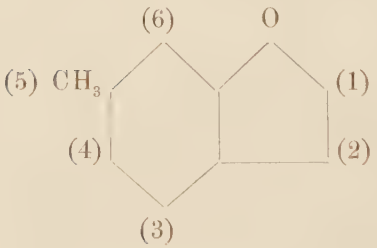


vorzunehmen und die Substituenten mit Ziffern in der Weise zu bezeichnen, dass das erste Kohlenstoffatom neben dem Sauerstoff mit 1, und jedes folgende in der Richtung des Uhrzeigers weiter numeriert wird. So würde das früher als p-Methylcumaron zu bezeichnende Derivat,

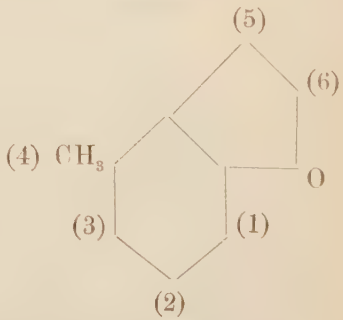


(= 4 Methylcumaron)

bei dem man zweifelhaft sein konnte, ob sich „p“- auf Sauerstoff oder Kohlenstoff bezieht, nun als 4 Methylcumaron zu bezeichnen sein. Isomerien sind möglich, bezw. können bei der Darstellung auftreten erst bei den früher als m-substituierte Cumarone bezeichneten Verbindungen. So können sich von m-Kresol zwei Isomere ableiten:

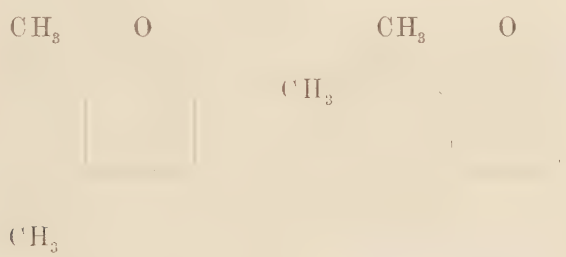


und



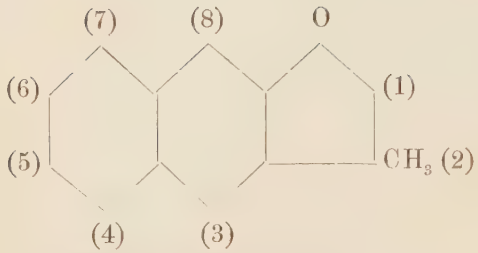
Die erste Verbindung würde als 5-Methylcumaron zu bezeichnen sein, während ich die sich hier ergebende zweite Klasse von Verbindungen, die nach Hantzsch als ana-Derivate zu klassificieren wären, lieber α-Verbindungen nennen möchte, weil, wie ich gleich zeigen werde, sich hiermit eine sehr schöne Übereinstimmung mit der Nomenklatur der vom β Naphtol derivierenden Furankörper

ergiebt. Es würde dann, wie oben, das erste Kohlenstoffatom neben dem Sauerstoff mit 1, und s. f. jedes folgende zu bezeichnen sein, so dass dieses Isomere als 4-Methyl-α-Cumaron zu registrieren wäre. Es scheint mir nun zweckmässig, die Bezeichnung als α-Cumarone nur in dem Falle anzuwenden, wenn es sich wirklich um die Unterscheidung zweier von demselben Phenol derivierenden Isomeren handelt, dass dagegen die gewöhnliche Bezeichnung am Platze ist, wenn sich auch von m-substituierten Phenolen nur ein einzigstes Cumaron ableiten kann, wie es z. B. beim p-Xylenol und beim vicinalen o-Xylenol der Fall ist:

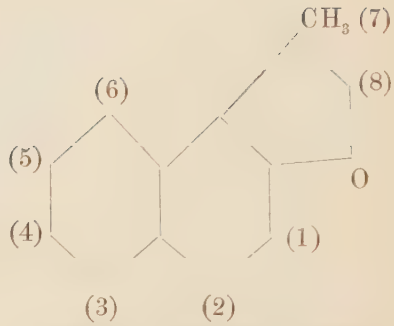


Hier steht die eine Methylgruppe in m-Stellung zum Sauerstoff, doch ist gleichwohl ein von demselben Phenol sich ableitendes Isomeres nicht denkbar.

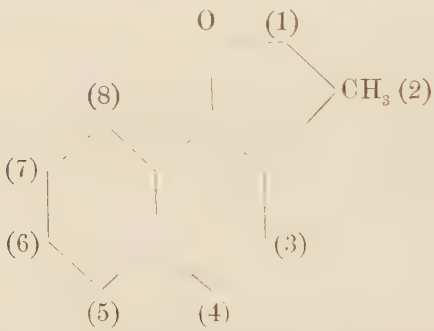
Bei den Naphtolen leiten sich Isomere nur vom β-Naphtol ab, je nachdem der Furanring nach dem α-Kohlenstoff oder nach dem anderen β-Kohlenstoffatom zu gelagert ist, Körper, deren Existenz noch nicht ausgeschlossen ist. Die ersteren würden wie bisher als β-Naphto-α-furane (in Übereinstimmung mit dem Obigen), die letzteren künftig einfach als β-Naphtofurane bezeichnet werden. Die Substituenten würden dann wie bei den Cumaronen (Benzofuranen) nach dem oben angegebenen Prinzip mit der Ziffer numeriert werden. Der vom α-Naphtol einzig derivierende Körper würde natürlich nur als α-Naphtofuran bezeichnet werden.



2-Methyl-β-Naphtofuran.

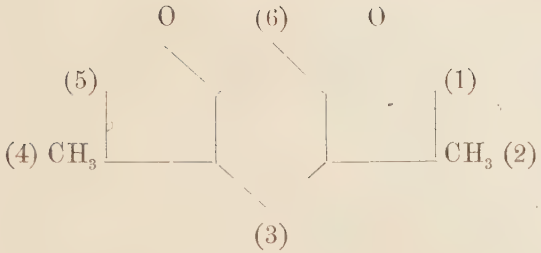


7-Methyl-β Naphto-α-furan.

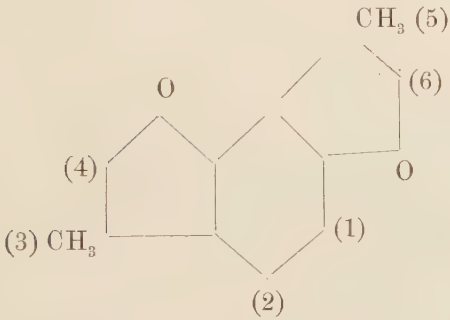


2-Methyl-α Naphtofuran.

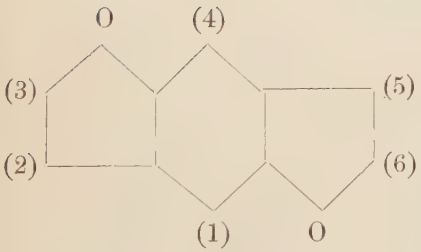
Durch diese Bezeichnung dürfte eine auch auf complicierte Furankörper, wie die Benzodifurane, anwendbare Nomenclatur geschaffen sein. Es ist z. B. nur nötig, durch ein vorgesetztes m oder p zu bezeichnen, ob sich das Difuran vom m- oder vom p-Dioxybenzol ableitet. (Vom Brenzkatechin sind Isomere nicht möglich abzuleiten). Nach dem obigen Prinzip müsste man diese Körper als Difurane und als α-Difurane registrieren. Beispielsweise



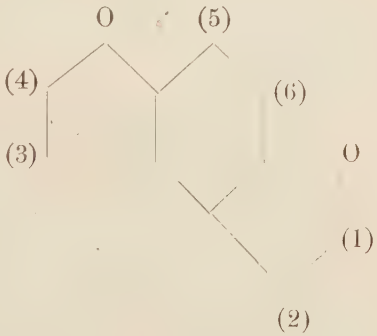
2,4-Dimethylbenzo-m-Difuran



3,5-Dimethylbenzo-m-α-Difuran.



Benzo-p-Difuran.



Benzo-p-α-Difuran.

Experimenteller Teil.

Phenacetol (Phenoxylaceton)

$C_6H_5.O.CH_2.CO.CH_3$.

In einer kurzen vorläufigen Mitteilung in den „Berichten“[1] habe ich, um mir ungestörtes Weiterarbeiten zu sichern, erwähnt, dass der Phenyläther des Acetols, das Phenacetol, sich leicht zu β-Methylcumaron condensieren liesse. Über die Darstellung dieses Äthers selbst und seiner Homologen ist dagegen noch nichts Genaueres publiciert. Als Ausgangsmaterialien dienen Phenol und Monochloraceton. Da letzteres mit freiem Phenol nicht reagiert, so musste Phenolnatrium angewandt werden, das mit grösster Leichtigkeit auf Chloraceton einwirkt. Wegen der Empfindlichkeit dieses Chlorides gegen freie Alkalien war es geboten, mit völlig wasser- und alkoholfreiem Phenolsalz zu arbeiten, das, wie bekannt, gar nicht so sehr leicht zu erhalten ist, auch nicht, wenn man den zur Darstellung verwandten Alkohol bei hoher Temperatur im Wasserstoffstrome abdestilliert. Dazu kommt, dass man den sich bildenden festen Kuchen von Phenolnatrium erst zerschlagen und pulverisieren muss, weil die Einwirkung von Chloraceton sonst nur an der Oberfläche stattfindet

[1] Ber. 28, 254 (1895).

und dort immer Verschmierung oder Verkohlung eintritt und naturgemäss auch bei sehr schnellem Zerschlagen und Pulverisieren immer etwas Feuchtigkeit aufgenommen wird. Aber auch bei sorgfältigstem Arbeiten ist die Ausbeute mangelhaft, weil, wie sich durch besondere Versuche ergab, durch die Reaction selbst immer Wasser gebildet wird. Dies hat seinen Grund offenbar darin, dass das Chloraceton zu ähnlichen Condensationen befähigt zu sein scheint, wie sie der Bildung des Mesityloxyds zu Grunde liegen.

Bei dem billigen Preise des Phenols liess sich nun ein Weg einschlagen, der bequem zum Ziele führt, der aber bei den höheren Homologen des Kostenpunktes wegen nicht zur Anwendung kommen kann. Dieser Weg besteht darin, dass man das Chloraceton auf Phenolnatrium in verdünnter Lösung einwirken lässt, und zwar, indem man das Phenol selbst als Verdünnungsmittel anwendet.

Völlig wasserfreies Phenol wird in einen trocknen Kolben hineindestilliert, und zwar muss die Menge zweckmässig mindestens 4—5 mal so gross sein, als für ein Atom Natrium berechnet ist. Auf 5 g Natrium reichen 80—100 g Phenol aus. Man erwärmt nun das Phenol am mit Chlorcalciumrohr versehenen Rückflusskühler und lässt von oben das blanke Natrium in kleinen Stücken nach und nach hineinfallen. Ist etwa die Hälfte eingetragen, so muss stärker erwärmt werden, weil dann nur langsam Aufnahme stattfindet. Man erhält so eine höchstens etwas bräunlich gefärbte homogene Lösung von ganz trocknem Phenolnatrium in Phenol, die man, ehe man die berechnete Menge Chloraceton (20 g) langsam hinzubringt, völlig erkalten lassen muss. Letzteres wird am besten vorher frisch destilliert und das farblose Destillat über Chlorcalcium aufbewahrt. Beim Eintragen des Chloracetons wird zuerst noch gekühlt, dann lässt man die Mischung, die allmählich flüssig wird, 24 Stunden stehen und erwärmt nun so lange auf dem Wasserbade,

bis der stechende Geruch verschwunden ist und das Ganze durch ausgeschiedenes Chlornatrium gleichmässig breiig geworden ist. Nach Zusatz von Wasser übersättigt man mit starker Natronlauge und destilliert mit Wasserdämpfen, wobei das gebildete Phenacetol neben ziemlichen Mengen freien Phenols übergeht. Durch Fractionierung sind die beiden Substanzen nicht zu trennen, man zieht daher mit Äther aus, destilliert letzteren ab und schüttelt das Keton mit Bisulfit aus. Nach längerem Schütteln ist die Masse mit einem dichten Krystallbrei durchsetzt, der abgesogen, mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet wird. Die Bisulfitverbindung bildet prächtig glänzende, weisse Blättchen, die sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren lassen.

Analyse: Ber. für $C_6H_5O.CH_2.C\begin{cases}OH\\CH_3\end{cases}SO_3Na$

0,2188 g Substanz gaben 0,2058 g $BaSO_4$.

Ber. Proc. S 12,6

Gef. „ „ 12,92.

In wässriger Lösung wird die Verbindung schon in der Wärme zerlegt, leichter durch Alkalien oder verdünnte Säuren. Man erhält so nach dem Extrahieren mit Äther das Phenacetol als farbloses Öl von angenehmem, etwas süsslichem Geruche und brennendem Geschmack. Es siedet unzersetzt bei 229—230° C. Die Ausbeute beträgt nur zwischen 15 und 25 % der theoretischen.

Analysen:

I. 0,2435 g gaben 0,6417 g CO_2 und 0,1446 g H_2O.

II. 0,1372 g gaben 0,3601 g CO_2 und 0,0853 g H_2O.

Ber. Proc. C = 72,00 H = 6,67

Gef. „ I. C = 71,88 H = 6,59

„ „ II. C = 71,59 H = 6,91.

Das Phenacetol färbt sich nach einiger Zeit gelb, ohne an Reinheit merklich einzubüssen. Sein spec. Gewicht ist bei 11° C. = 1,0925. Es ist ein sehr be-

ständiger Körper von grosser Reactionsfähigkeit, wird weder von kochenden Alkalien noch verd. Säuren zersetzt, bildet mit Brom ein krystallisierendes, noch nicht näher untersuchtes Bromproduct, reagiert leicht mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Natriumäthylat und ausserordentlich leicht mit allen Ketonreagentien. Auffallend ist, dass alle dargestellten Phenacetole mit Phenylhydrazin äusserst unbeständige Hydrazone liefern, die nach ganz kurzer Zeit, oft schon nach Stunden, zu einer braunen Schmiere zerfliessen.

Das

Phenylhydrazon $C_6H_5.O.CH_2\,C(CH_3)=N.NH.C_6H_5$

entsteht sehr leicht beim Zusammenbringen der Componenten als zähe intensiv gelbe Masse, die bald fest und krystallinisch wird und in allen Lösungsmitteln, ausser Wasser, leicht löslich ist. Ganz rein und gut krystallisiert wird es nur aus verdünntem Methylalkohol erhalten, woraus es sich nach viermaligem Umkrystallisieren in schneeweissen Blättchen von schwach blauer Fluorescenz abscheidet, die sich sehr bald, auch abgeschlossen von Luft, gelb und braun färben und dann zerfliessen.

Analyse: 0,2715 g gaben 27,2 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 761 mm.

Ber. für $C_{15}H_{16}N_2O$
Proc. N = 11,55
Gef. „ „ = 11,66.

Das

Oxim $C_6H_5O.CH_2.C(N.OH)CH_3$

lässt sich nach der gewöhnlichen Methode aus salzs. Hydroxylamin und Soda oder besser conc. Natronlauge erhalten, wobei das Salz $C_6H_5O.CH_2.C(NONa).CH_3$ in weissen Blättchen auskrystallisiert, das in Wasser

leicht löslich ist und durch Essigsäure gespalten wird. Man schüttelt mit Äther aus und destilliert im Vacuum. Sdp. 175° bei 50 mm, schwach gelbgefärbtes dickes Öl, das nicht zur Krystallisation zu bringen ist.

Am besten eignet sich zur Charakterisierung das

$$\textbf{Semicarbazon}\ C_6H_5.O.CH_2.\underset{\underset{N.NH.CO.NH_2}{\|}}{C}.CH_3.$$

Eine wässrige Lösung von salzsaurem Semicarbazid wird mit essigsaurem Natrium versetzt und etwas Phenacetol hinzugegeben. Nach kurzem Aufkochen und Schütteln beginnt sogleich die Krystallisation, aber die Umwandlung ist erst nach etwa 2 Stunden vollständig. Man erhält so weisse atlasglänzende Blättchen, die man zur Reinigung aus heissem verd. Alkohol umkrystallisiert, in dem sie schwer löslich sind. Schwer löslich ist das Semicarbozon auch in kaltem unverd. Alkohol und in heissem Wasser, unlöslich in Äther. Smp. 173° scharf bei langsamem Erhitzen. Wird in der Kälte nicht, erst in der Wärme durch verdünnte Salzsäure gespalten und hält sich im Gegensatz zum Phenylhydrazon dauernd unverändert.

Analyse: 0,1746 g gaben 30 ccm feuchten Stickstoff bei 15° und 763 mm.

Ber. Proc. N = 20,29
Gef. „ „ = 20,23.

Zur weiteren Charakterisierung wurde noch dargestellt das Amidoguanidinderivat und das Hydrazon.

Das

Imidosemicarbazon

$$C_6H_5.OCH_2\underset{\underset{CH_3}{|}}{C}:N.NH.C(NH)NH_2$$

enstehl, indem man die aus salpetersaurem Amidoguanidin mit Natronlauge frei gemachte Base mit etwas Phen-

acetol unter Zusatz von Alkohol einige Zeit kocht. Nach zweistündigem Stehen krystallisiert die Verbindung aus, von der einige Kryställchen genügen, die ganze Flüssigkeit sofort zur Krystallisation zu bringen. Grosse glänzende Blätter, schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem, leicht in Alkohol, auch verdünntem, etwas löslich in Äther, unlöslich in Petroläther. Smp. 154°. Der Körper wird von Salzsäure schon in der Kälte leicht gespalten.

Analyse: 0,1128 g gaben 25 ccm Stickstoff bei 12° und 765 mm.

0,1723 g gaben 0,3697 g CO_2 und 0,1104 g H_2O.

Ber. Proc. C = 58,25, H = 6,79, N = 27,18.
Gef. „ C = 58,51, H = 7,12, N = 27,23.

Hydrazon.

Wird Hydrazinsulfat mit Soda neutralisiert und mit einer geringen Menge Phenacetol erwärmt und anhaltend geschüttelt, so krystallisiert nach einiger Zeit das Hydrazon von der Formel

$$C_6H_5O.CH_2.C(CH_3)=N-N=C(CH_3).CH_2.OC_6H_5$$

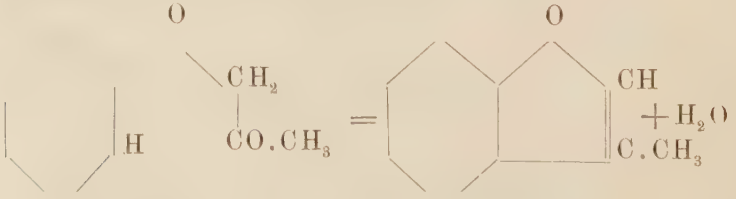
aus. Es ist kaum löslich in Wasser, ziemlich leicht in heissem Alkohol, aus dessen verd. Lösung es beim Erkalten in weissen, nicht glänzenden Nadeln ausfällt. Smp. 100—101° C.

Analyse: 0,1824 g gaben 15,2 ccm Stickstoff bei 18° und 758 mm.

Ber. Proc. N = 9,47.
Gef. „ N = 9,62.

2-Methylcumaron

Trägt man Phenacetol in kleinen Portionen in 3—4 ccm in einer Kältemischung gut gekühlte conc. Schwefelsäure ein, giesst nach etwa einer halben bis einer Minute die intensiv rote dicke Lösung in viel kaltes Wasser und destilliert die alkalisch gemachte Flüssigkeit mit Wasserdampf oder extrahiert zweckmässig die noch saure Lösung mehrmals mit Äther, so erhält man nach dem Abdunsten des Äthers ein Öl, das sich durch intensiven, eigentümlichen, an gewisse Kohlenwasserstoffe erinnernden Geruch auszeichnet und alle Merkmale des schon bekannten[1] β-Methylcumarons besitzt. Zur Darstellung ist es nötig, immer das Keton in die conc. Schwefelsäure einzutragen, nie umgekehrt, und nicht das Eintreten des Geruchs nach schwefliger Säure abzuwarten. Wird so verfahren, dann bleibt die in Wasser gegossene Masse weiss und milchig, während im andern Falle sich die Flüssigkeit rot bis violett färbt und sich viel unlösliche Zersetzungsproducte abscheiden, die wahrscheinlich aus den so leicht entstehenden Polymeren bestehen[2] und deren Bildung die Ausbeute natürlich stark beeinträchtigt. Die Reaction verläuft dabei also in diesem Sinne:



[1] Ber. 19, 1294.

[2] Krämer u. Spilker, Ber. 23, 81.

Beim Destillieren geht das Öl constant bei 194—195° C. über. Ich habe früher[1] angegeben, dass ich den Siedepunkt zu 190—91° gefunden hätte und dieses von den Angaben Hantzsch's abweichende Resultat (188—89° C.) mit der damals geringen mir zur Verfügung stehenden Menge zu erklären versucht. Nachdem ich aber grössere Mengen des Methylcumarons mir dargestellt habe, fand ich, dass der Siedepunkt wirklich höher liegt. Das spec. Gewicht ist = 1,0596 bei 11° C.; der Brechungsindex des stark lichtbrechenden Öles $n_{(D)} = 1{,}5535$ bei 16° C., wie Herr stud. Schmidt gelegentlich für mich bestimmte. Daraus ergiebt sich das spec. Brechungsvermögen $\mathfrak{R} = 0{,}3025$ und die moleculare Brechung $\mathfrak{M}_{Na} = 39{,}89$, während sich für $C_9H_8O\langle\overline{=}_4$ 39,11 berechnet, ein genügend genauer Wert, wenn man sich erinnert, dass nach Brühls[2] Angaben z. B. auch das diesem Cumaron entsprechende Methylinden einen höheren Wert für die Molecularrefraction ergiebt: ein äthylenisch gebundenes Kohlenstoffatom, direct mit dem Benzolkern verknüpft, veranlasst immer ein Anwachsen der Refraction.

Die Analysen ergaben folgende Resultate:

I. 0,1485 g gaben 0,4450 g CO_2 und 0,0840 g H_2O.

II. 0,2505 g gaben 0,7512 g CO_2 (Wasser leider verloren gegangen).

Ber. Proc. C = 81,81, H = 6,06.
Gef. „ I. C = 81,72, H = 6,28.
„ „ II. C = 81,81.

Bromwasser wird durch das Cumaron fast momentan entfärbt; in concentr. Schwefelsäure löst es sich mit schön rotgelber Farbe, die beim Erwärmen in Bordeauxrot übergeht, eine sehr scharfe Reaction, die auch noch mit Spuren eintritt und auf die schon von Hantzsch hingewiesen ist. Giesst man die Lösung in Wasser, so ver-

[1] Ber. 28, 254.
[2] Ber. 25, 173.

schwindet die intensiv rote Farbe, um in Weingelb überzugehen, das schwach blaue Fluorescenz zeigt. Man kann, worauf bei den Dimethylcumaronen hingewiesen ist, diese Reaction benutzen, um die einzelnen Isomeren zu unterscheiden, denn die Färbungen sind häufig von einander verschieden und für die Stellung des Substituenten characteristisch.

Bei der Condensation wurde zuweilen in äusserst geringer Menge ein krystallinisches Nebenproduct erhalten, das in Wasser unlöslich, aber auch in Alkohol sehr schwer löslich war, dessen Natur aufzuklären aber nicht gelang, da eben nur Spuren zur Verfügung standen.

Alle Versuche, aus dem Methylcumaron ein fassbares Abbauproduct zu erhalten, misslangen. Bei dem Versuch, es durch rauchende Salzsäure wie einen Phenoläther zu spalten, trat Verharzung ein; verdünnte Salpetersäure führt nicht zu krystallisierenden Oxydationsproducten und schliesslich hatten Oxydationsversuche mit Permanganat und Ferricyancalium den nämlichen negativen Erfolg.

Als einzigstes brauchbares Derivat des 2-Methylcumarons hat sich auch wie beim Cumaron selbst, das Pikrat herausgestellt, das aus nicht zu verdünntem Alkohol in derben gelben Nadeln auskrystallisiert und scharf bei 79—80° C. schmilzt.

Analyse: 0,1579 g gaben 15,4 ccm Stickstoff bei 16° und 760 mm Druck.

Ber. für $C_{15}H_{13}N_3O_8$

Proc. N = 11,26.

Gef. „ N = 11,37.

Parachlorphenacetol

(4) (1)

$Cl.C_6H_4.O.CH_2.CO.CH_3$.

Bei den höheren Homologen des Phenols und bei seinen Abkömmlingen ist das obige Verfahren zur Darstellung des Acetonäthers wegen der Kostspieligkeit der Materialien meist nicht anwendbar, und es musste daher

nach einer andern Methode gesucht werden, um ein vollkommen wasser- und alkoholfreies Natriumsalz der Phenole zu erhalten. Ich liess mir daher einen Heizexsiccator herstellen, indem an eine Art Heisswassertrichter, der vollkommen luftdicht vernietet war, zwei Bleirohre angelöthet wurden, die sich durch zwei Öffnungen eines dreifach tabulierten Vacuumexsiccators hinausführen liessen und durch die, wenn der Exsiccator evacuiert war, Wasserdampf hindurchgeschickt wurde. In die trichterförmige Mulde des Apparates wurde eine Glasschale gesetzt, welche das Phenol und die genau berechnete Menge des Natriumäthylats in absolutem Alkohol enthielt und die durch ein grosses Uhrglas bedeckt war. Auf diese Weise erhielt ich, nach dem Erhitzen durch Wasserdampf bei gleichzeitigem Evacuieren, selbst sehr hygroskopische Natriumsalze von Phenolen in vollkommen trockenem Zustande, was meist 4—6 Stunden dauerte, bei Anwendung von 4,6 g Natrium und der darauf berechneten Menge des Phenols. Nach dem Erkalten wurde jedesmal der feste Kuchen herausgenommen, der sich in den meisten Fällen leicht von der Glaswandung ablösen liess, zerkleinert, gepulvert und sofort als feines Pulver wieder in einen bereit gehaltenen Kolben, der gleichfalls in den Trichter passte, gegeben und nochmals hierin mehrere Stunden erhitzt. Der Kolben war vorher mit einem Kautschukstopfen nebst Chlorcalciumrohr versehen und samt diesem genau tariert worden. Wurde dann nach dem zweiten Erhitzen des Phenolats der Kolben aus dem Exsiccator herausgenommen und sofort mit dem Stopfen verschlossen, so war das Salz der Einwirkung der Luftfeuchtigkeit entzogen. Durch Wägen konnte nun leicht die Menge des staubtrocknen Salzes berechnet und so die Menge des anzuwendenden Chloracetons berechnet werden.

Das trockne Parachlorphenolnatrium wurde mit dem doppelten Volumen trocknen Benzols übergossen und hierzu das gleichfalls mit Benzol verdünnte Chloraceton langsam

unter Kühlung hinzugegeben. Wenn alles eingetragen war, liess ich gewöhnlich die Nacht über stehen und erwärmte am andern Morgen die braune Flüssigkeit, bis der Geruch nach Chloraceton verschwunden war und die Masse durch ausgeschiedenes Chlornatrium breiig geworden war. Dann wurde dies mit Wasser aufgenommen, vom Benzol getrennt und aus der Benzolschicht das meiste Benzol abdestilliert. Der dunkelbraune Rest wurde ein bis zwei Tage mit Bisulfit kräftig geschüttelt, die dann ausgeschiedene Bisulfitverbindung abgesogen und mit Alkohol und Äther-Alkohol gewaschen, bis sie weiss oder doch nur schwach bräunlich gefärbt war. Ich erhielt so an Bisulfitverbindung aus

I.	28,3 g	trocknem	Natriumsalz	3 g
II.	23,8 „	„	„	2,5 g
III.	26,5 „	„	„	4,7 „
IV.	27,2 „	„	„	7,5 „
V.	27,8 „	„	„	4 „
VI.	29,8 „	„	„	2 „
VII.	31 „	„	„	3,4 „
	194,4 g	„	„	27,1 g

Aus der Bisulfitverbindung wurde durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure das p-Chlorphenacetol abgeschieden, ausgeäthert und im Vacuum destilliert. Siedepunkt 172,5° bei 30 mm Druck. Farbloses Öl, das im Geruch sehr an Phenacetol erinnert, nur etwas unangenehmer riecht. Es wurde erhalten aus 27,1 g Bisulfitverbindung fast 14 g reines Keton, also aus dem angewandten Parachlorphenol (165 g) statt der theoretischen Menge (237 g) nur nicht ganz 6% derselben. Das Keton ist unlöslich in Wasser, mischbar mit Alkohol und Äther. Spec. Gewicht bei 11° = 1,2093.

Analysiert wurde das Keton in Form seines **Semicarbazons,** das sich sehr leicht bildet. Es stellt ein feines weisses Krystallmehl dar, das unlöslich ist in Wasser, schwer löslich ist in kaltem Alkohol, leicht in

heissem, sehr schwer in Äther, und bei 200—201° schmilzt.

Analyse: 0,1670 g gaben 24,8 g Stickstoff bei 15° und 776 mm Druck.

0,1560 g gaben 0,0959 g Ag Cl, entsprechend 0,0237 g Chlor.

Ber. Proc. N = 17,39, Cl = 14,7
Gef. „ N = 17,76, Cl = 15,19.

Das Chlorphenacetol ist trotz des stark sauren Restes $-O.C_6H_4.Cl$ und der Nachbarschaft der Gruppe $-CO.CH_3$ nicht befähigt, in der Methylengruppe ein Wasserstoffatom gegen Natrium auszutauschen.

2-Methyl-4-Chlorcumaron

Zur Darstellung dieses Cumarons wurde ziemlich ebenso verfahren, wie beim 2-Methylcumaron selbst. In etwa 5 ccm stark gekühlte conc. Schwefelsäure wurden 1—1½ ccm des Ketons eingetragen. Die Flüssigkeit färbt sich orangerot, wird dann undurchsichtig und nimmt die Farbe und Consistenz geronnenen Blutes an. Beim Eingiessen in Wasser scheiden sich grosse Mengen weisslichgrüner Massen ab, die dann nach der Destillation mit Wasserdampf als hartwerdendes sprödes Harz zurückbleiben. Mit den Dämpfen gehen wenige Tropfen des Cumarons über. Dies ist ein gelbliches Öl von durchdringendem Geruche und eigentümlich scharfem Geschmack. Es ist unzersetzt destillierbar, und der Siedepunkt wurde, soweit dies bei der sehr geringen Menge genau genug möglich war, bei 240—245 gefunden. Es ist ein schweres Öl, das in Wasser untersinkt. Analysen konnten leider

nicht mehr damit ausgeführt werden, doch wurde seine Cumaronnatur zweifellos an seinen Reaktionen festgestellt. Die ätherische Lösung entfärbt sehr rasch Bromwasser, mit Semicarbazid reagiert der Körper nicht mehr. Mit conc. Schwefelsäure erhitzt, entsteht eine intensive Rotfärbung, die von der des 2-Methylcumarons etwas verschieden, mehr permanganatrot ist. Durch Wasser wird diese sofort zerstört, wobei die Lösung stark milchig getrübt erscheint. Das Cumaron liefert ein Pikrat, das aus Alkohol in feinen gelben Nädelchen krystallisiert und bei 85° C. schmilzt.

Kresacetole

$CH_3 . C_6 H_4 . O CH_2 . CO . CH_3$.

Die Darstellung isomerer Kresacetole wurde hauptsächlich deswegen unternommen, um den Einfluss der Substituenten auf die Leichtigkeit des Ringschlusses festzustellen. Es mag hier gleich bemerkt werden, dass Metasubstitution entschieden condensationsfördernder wirkt, wie die Substitution in Parastellung, wie sich auch zahlenmässig beweisen liess.

Parakresacetol.

Was die Darstellung dieses Acetonäthers betrifft, so war sie dieselbe wie beim p-Chlorphenacetol. Als Verdünnungsmittel wird auch hier zweckmässig Benzol angewendet. Das Keton wird vermittelst der Bisulfitverbindung gereinigt, die in schönen silberglänzenden Blättchen krystallisiert. Beim Kochen mit Wasser, leichter mit verdünnten Säuren wird die Verbindung gespalten und man erhält das Parakresacetol als fast farbloses bei 255° C. unzersetzt siedendes Öl. Die Ausbeute an Keton ist leider sehr mangelhaft und seine Darstellung somit sehr zeitraubend.

Analysen[1]: 0,2388 g gaben 0,6406 g CO_2 und 0,1942 g H_2O.

Ber. für $C_{10}H_{12}O_2$

Proc. C = 73,17, H = 7,31

Gef. „ C = 73,16, H = 7,32.

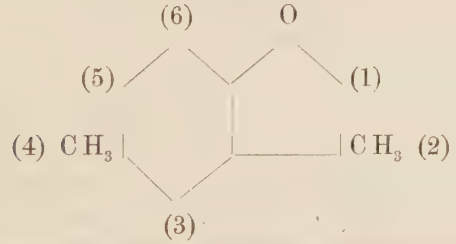
Das Phenylhydrazon und das Oxim sind schön krystallisierende Substanzen, deren ersteres leicht zersetzlich ist, und die bei 90°, beziehungsweise 62° schmelzen.

Das am besten charakterisierte Derivat des Parakresacetols ist das Semicarbazon

$$CH_3.C_6H_4.O.CH_2.C(N.NH.CO.NH_2)CH_3$$

schöne weisse Blättchen vom Smp. 187° C. Es krystallisiert am besten aus verdünntem Alkohol und wird durch verdünnte Säuren beim Erwärmen leicht gespalten. Auch Amidoguanidin liefert ein ähnliches Product.

2,4 Dimethylcumaron



Die Darstellung dieses Cumarons ist dieselbe, wie sie für das 2-Methylcumaron beschrieben ist. Nachdem man das Condensationsgemisch in Wasser gegossen, wird die saure Lösung mit Äther mehrmals extrahiert. Man trocknet die vereinigten ätherischen Auszüge und fractioniert. Bei einem Druck von 747 mm ging das Cumaron sehr glatt bei 218—220° C. über. Hantzsch und Lang[2]

[1] Analysen des Herrn stud. U. Hermes.

[2] Ber. 19, 1300.

Bei den Analysenzahlen sind hier von den Autoren als berechnete Werte für C und H angegeben C = 73,9 % und H = 6,9 %, während sich in der That ganz andere Zahlen (s. a. f. S.) dafür berechnen. Herr Prof. Hantzsch war so liebenswürdig, mir brieflich diesen Fehler

haben diese Substanz schon vor Jahren erhalten und geben als Siedepunkt bei 728 mm 210 ° C. an, also einen erheblich niedrigeren als man für diese Barometerdifferenz erwarten müsste. Trotzdem glaube ich nicht, dass verschiedene Substanzen vorliegen, denn die dort angegebenen Eigenschaften stimmen mit denen dieses Körpers völlig überein. Die Ausbeute ist nach obiger Darstellung sehr gut, sie beträgt fast 50 % der theoretischen.

Analyse[1]: 0,0962 g gaben 0,2907 g CO_2 und 0,0619 g H_2O.

Ber. für $C_{10}H_{10}O$

Proc. C = 82,19, H = 6,84.

Gef. „ C = 82,31, H = 7,15.

Das spec. Gewicht ist bei 11 ° = 1,0445, der Brechungsindex n = 1,5500 bei 16 °. Nach meinen Berechnungen ist danach das spec. Brechungsvermögen $\mathfrak{N} = 0{,}3050$ und die Molecularrefraction $\mathfrak{M} = 44{,}53$, während sich aus der Formel $C_{10}H_{10}O \langle \overline{\Gamma}_4$ dafür 43,68 ergiebt.

Bromwasser wird von dem Cumaron schnell entfärbt. Oxydationsmittel verbrennen es vollständig oder liefern bei den kleinen zur Verfügung stehenden Mengen der Substanz Oxydationsproducte in nicht fassbarer Menge. Mit conc. Schwefelsäure giebt das Cumaron zuerst eine gelbrote Färbung, die über rot schliesslich in dunkles Weinrot übergeht und sich tagelang unverändert hält. Das am besten characterisierte Derivat, das sich auch bei kleinen Quantitäten leicht gewinnen lässt, ist das Pikrat, das in schönen gelben Naden krystallisiert und bei 108 ° C. schmilzt.

dahin aufzuklären, dass wahrscheinlich sowohl die berechneten wie die gefundenen Analysenzahlen mit denen eines ganz anderen Körpers vertauscht worden wären, und diese zufällig an die betreffende Stelle gekommen seien.

[1] Anal. des Herrn Hermes.

Metakresacetol

(3) (1)
$CH_3.C_6H_4.OCH_2.CO.CH_3$.

Die Darstellung ist dieselbe, wie bei der Paraverbindung. Bei der Darstellung des trocknen Natriumsalzes des m-Kresols wurde einmal beim Herausnehmen aus dem Heizexsiccator Selbstentzündung unter Feuererscheinung und Verkohlung der Substanz constatiert. Die Ausbeute an Keton ist sehr gering; doch ist es nicht ratsam, mehr als 25 g m-Kresol auf einmal zu verarbeiten. Aus 300 g Kresol wurden erhalten 14,1 g Kresacetol, das ein farbloses, angenehm riechendes Öl vom Sdp. 248° C. darstellt.

Analyse[1]: 0,1221 g gaben 0,3350 g CO_2 und 0,0803 g H_2O.

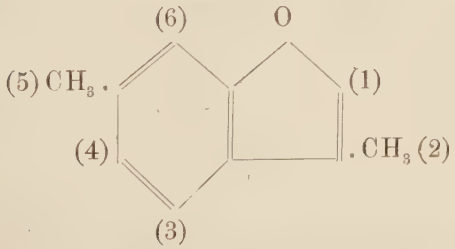
Ber. für $C_{10}H_{12}O_2$

Proc. C = 73,17, H = 7,31
Gef. „ C = 73,10, H = 7,34.

Besonders charakteristisch ist das Semicarbazon, das gut krystallisiert und bei 147° schmilzt.

Oxim und Phenylhydrazon sind dicke Öle, die nicht erstarren; das letztere ist leicht zersetzlich.

2,5 Dimethylcumaron



Dies bisher unbekannte Cumaronhomologe lässt sich aus dem m-Kresacetol sehr leicht in einer Ausbeute von 75% gewinnen. Es stellt eine stark lichtbrechende,

[1] Anal. des Herrn Hermes.

pfefferminzähnlich riechende Flüssigkeit dar, die bei 222° siedet. Das spec. Gewicht ist = 1,0456 bei 20°, der Brechungsindex n = 1,5505 bei 20°. Als Werte für das spec. Brechungsvermögen $\mathfrak{N}$ fand ich 0,3049, für die Molecularrefraction $\mathfrak{M}$ = 44,52. Für $C_{10}H_{10}O$ berechnet sich $\mathfrak{M}$ = 43,68.

Analyse: 0,1350 g gaben 0,4071 g CO_2 und 0,0796 H_2O.

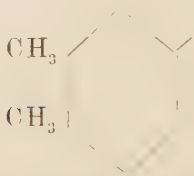
Ber. für $C_{10}H_{10}O$

Proc. C = 82,19, H = 6,84

Gef. „ C = 82,22, H = 6,85.

Die Färbung mit conc. Schwefelsäure ist deutlich verschieden von der des 2,4-Dimethylcumarons, sie ist tief violettrot, fast permanganatfarben. Mit Pikrinsäure entsteht ein in schönen gelben Nadeln krystallisierendes Pikrat vom Smp. 76° C., das sich am besten zur schnellen Identificierung eignen dürfte.

a.o-Xylenacetol



Wegen der leichten Condensierbarkeit des p-, und besonders des m-Kresacetols lag mir daran, zu erfahren, wie ein zugleich m- und p-substituiertes Phenacetol sich verhalten würde. Hierzu eignen sich als Ausgangspunkte das asymmetrische o-Xylenol und das β-Naphtol:

die eine ähnliche Substitution des Benzolkerns aufweisen. Ich habe daher das a.o Xylenacetol nach der beim Chlorphen-

acetol angegebenen Weise dargestellt, wobei natürlich, wegen der Kostspieligkeit des Ausgangsmaterials, mit peinlichster Genauigkeit verfahren wurde. Es wurden verbraucht 110 g a.o-Xylenol, das in Portionen von je 18,3 g in Natriumsalz übergeführt und dann mit je 14 g Chloraceton in Reaction gebracht wurde. Es wurden erhalten aus den 6 verschiedenen Portionen an Bisulfitverbindung

1) 5,7 g 4) 6 g
2) 5,3 „ 5) 4 „
3) 2 „ 6) 4,8 g,

zusammen 27.8 g. Hieraus wurden erhalten 10,3 g ganz reines Keton. Die Ausbeute lässt auch hier sehr zu wünschen übrig, sie beträgt nur 6,5 % der theoretischen Menge.

Das Xylenacetol bildet ein schwach gelbliches, angenehm riechendes Öl, das unzersetzt bei 272—273° C. siedet und leicht mit allen Ketonreagentien reagiert. Analysiert wurde es in Form seines

Semicarbazons,

das in weissen hübschen Blättchen krystallisiert, die unlöslich sind in kaltem Wasser, wenig löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol, und bei 164,5° C. zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen.

Analyse: 0,1400 g gaben 21,7 ccm Stickstoff bei 15° und 748 mm.

Ber. Proc. N = 17,87.
Gef. „ N = 17,90.

Das

Oxim

bildet, aus verdünntem Alkohol krystallisiert, feine weisse wollige Nadeln, die bei 46° erweichen, aber erst bei etwa 70° zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen.

Das Xylenacetol besitzt das spec. Gewicht 1,0439 bei 11° C. und erstarrt beim Abkühlen zu Krystallen, die bei gewöhnlicher Temperatur sich leicht wieder verflüssigen.

Mit conc. Schwefelsäure geht es mit ausserordentlicher Leichtigkeit über in das

2, 4, 5, Trimethylcumaron,

das erste bekannte, bei gewöhnlicher Temperatur feste, krystallisierte Cumaronderivat. Die Ausbeute ist etwas geringer als beim m-Kresacetol, sie beträgt 60 % der theoretischen, woraus hervorgeht, dass die Substitution in Parastellung im Vergleich zur Metastellung condensationshindernd wirkt. Aus 5 g des Ketons wurden 2,7 g ganz reines zwei Mal destilliertes Trimethylcumaron als wasserhelles Öl vom Sdp. 249—250 ° C. erhalten. (Faden i. D.) Es erinnert in seinem Geruche an Campher und Pfefferminze, doch ist dieser noch durchdringender und anhaftender wie bei den niederen Homologen. Bei Zimmertemperatur bleibt es lange überschmolzen, beim Abkühlen erstarrt es langsam zu grossen durchsichtigen, sehr harten rechteckigen Tafeln, die bei 40,5 ° schmelzen. Sein spec. Gewicht beträgt im überschmolzenen Zustande 1,0473 bei 16 ° C., der Brechungsindex $n_D = 1{,}5565$ bei 16 °.

Die Molecularrefraction wurde hier beträchtlich zu hoch gefunden, offenbar weil die Bestimmung des spec. Gewichts im überschmolzenen Zustande ungenau ist.

Analyse: 0,1578 g gaben 0,4737 g CO_2 und 0,1083 g H_2O.

Ber. für $C_{11}H_{12}O$

Proc. C = 82,50, H = 7,50.

Gef. „ C = 81,87, H = 7,62.

In seinen Eigenschaften stimmt es durchaus mit seinen

niederen Homologen überein. Mit Brom bildet es ein krystallinisches Additionsprodukt, ebenso mit Pikrinsäure. Das Pikrat, aus nicht zu verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bildet derbe rote Nadeln, die bei 84—85° schmelzen.

Analyse: 0,1723 g gaben 14,5 ccm Stickstoff bei 9° und 766 mm.

Ber. für $C_{11}H_{12}O.C_6H_2(NO_2)_3.OH$

Proc. N = 10,79.

Gef. „ N = 10,21.

β-Naphtacetol

$C_{10}H_7.O.CH_2.CO.CH_3$.

Zur Darstellung dieses Körpers wurde in der beim Phenacetol angegebenen Weise verfahren. Nachdem die Umsetzung mit Chloraceton beendigt war, wurde stark alkalisch gemacht, und, da das entstandene Keton sehr schwer flüchtig war, mit überhitztem Wasserdampf destilliert. Es geht neben wenig β-Naphtol, das durch Natronlauge leicht zu entfernen ist, ein weisser krystallinischer Körper über, der das gesuchte Naphtacetol darstellt. Leider ist die Ausbeute mangelhaft. Auch hier wird, wie sich im Verlaufe der Einwirkung zeigte, durch irgend eine Nebenreaction immer etwas Wasser gebildet, das die Ursache ist, dass viel Chloraceton durch die nun vorhandene Natronlauge verschmiert wird.

Das Naphtacetol bildet grosse, silberglänzende Blätter, die bei 85° schmelzen, sich leicht in Alkohol und Äther, kaum in heissem Wasser und nicht in Natronlauge lösen.

Analyse[1]: Ber. für $C_{13}H_{12}O_2$

Proc. C = 78,00, H = 6,00.

Gef. „ I. C = 77,85, H = 6,21.

„ „ II. C = 77,91, H = 6,18.

[1] Analysen des Herrn Schreckenberger; die genaueren Angaben sind leider abhanden gekommen.

Die Bisulfitverbindung wurde erhalten durch Eintragen des Ketons in überschüssiges Bisulfit und Erhitzen am Rückflusskühler. Aus der erkalteten Lösung schied sich in weissen Blättchen die Verbindung aus.

Analyse: 0,2137 g gaben 0,0515 g Na_2SO_4.

Ber. Proc. Na = 7,51.

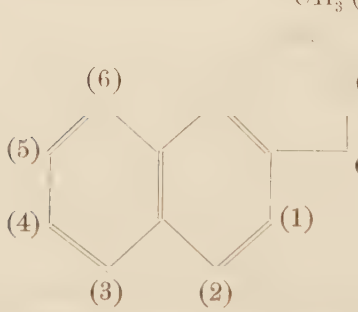
Gef. „ Na = 7,84.

Das

Oxim

entsteht erst durch längeres Kochen des Ketons mit Hydroxylaminlösung und schmilzt bei 123° C., das ziemlich beständige Phenylhydrazon besitzt den Smp. 154° und das charakteristische in fein krystallinischen Flocken erhältliche Semicarbazon bei 205° C.

7-Methyl-β-Naphto-α-Furan



$= C_{13}H_{10}O.$

Das β-Naphtacetol geht durch Entziehung eines Mol. Wasser so gut wie quantitativ in das methylierte Naphtofuran über, dem nach dem im theoretischen Teil Dargelegten mit ziemlicher Sicherheit obige Formel zukommt. Man giesst die Lösung des Ketons in concentrierter Schwefelsäure in Wasser und reinigt das abgeschiedene Furan entweder durch Wasserdampfdestillation oder durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol. Es bildet schöne weisse federförmige Blättchen, die im Geruche an Naph-

talin und Naphtylamin erinnern, und bei 64° schmelzen. (Hantzsch: 59°). Der Körper ist sehr beständig und wird durch kalte conc. Schwefelsäure wenig verändert, in der Wärme entsteht eine prachtvolle intensiv kornblumenblaue Färbung:

Analyse: 0,1985 g gaben 0,6229 g CO_2 und 0,0984 g H_2O.

Ber. für $C_{13}H_{10}O$

Proc. C = 85,71, H = 5,49

Gef. „ C = 85,58, H = 5,51.

Das Pikrat bildet kleine gelbe Nadeln vom Smp. 156° C.

Die negativ verlaufenen Condensationsversuche mit dem α-Nitro-β-Naphtacetol sind bereits im theoretischen Teil berührt worden und seien deswegen hier übergangen.

α-Naphtacetol

$C_{10}H_7 . O . CH_2 . CO . CH_3$.

Dies Keton ist ölig und kann zur Reinigung in die Bisulfitverbindung übergeführt werden. Bei einem Druck von 10 mm siedet es bei 195—203° unter geringer Zersetzung. Durch Abkühlung ist es nicht zum Erstarren zu bringen. Es ist leicht löslich in Alkohol und Äther, nicht in Wasser und Natronlauge. Die Ausbeute ist sehr mangelhaft.

Analysen[1]: 0,0982 g gaben 0,2803 g CO_2 und 0,0547 g H_2O.

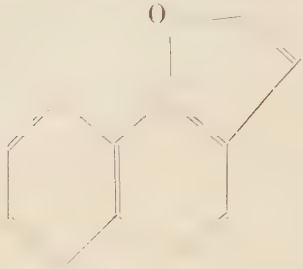
Ber. Proc. C = 78,00, H = 6,00

Gef. „ C = 77,85, H = 6,18.

Oxim und Phenylhydrazon sind Öle, das Semicarbazon schmilzt bei 103°.

[1] Analysen des Herrn Schreckenberger.

2-Methyl-α-Naphtofuran



$= C_{13}H_{10}O$

Dieser Furankörper soll nach Hantzsch[1] in einer Kältemischung erstarren und dann bei 32° C. schmelzen, doch konnte er aus dem obigen Keton nur als nicht erstarrendes Öl erhalten werden, obwohl die verschiedensten Versuche unternommen wurden, die zur Reinigung dienen konnten. Indessen besass er alle angegebenen Eigenschaften. Mit conc. Schwefelsäure giebt er eine grüne Fluorescenz, die beim Erhitzen in eine tief purpurviolette Färbung übergeht. Auch mit Chlorzink und Eisessig wurde aus dem Keton das Furan erhalten, doch gleichfalls nur als Öl.

Analyse[2]: 0,2131 g gaben 0,6679 g CO_2 und 0,1076 g H_2O.

Ber. für $C_{13}H_{10}O$

Proc. C = 85,71, H = 5,49

Gef. „ C = 85,48, H = 5,61.

Der Furankörper liefert ein in kleinen Nadeln krystallisierendes Pikrat, das bei 165° schmilzt.

Synthese der nicht methylierten Naphtofurane.

β-Naphtoxylacetal

$C_{10}H_7O.CH_2.CH(OC_2H_5)_2$.

Das Acetal des β Naphtols wird leicht erhalten, wenn man die Lösung von einem Atom Natrium (1,5 g) in ab-

[1] Ber. 19, 1304.

[2] Analysen des Herrn Schreckenberger.

solutem Alkohol mit einem Mol. β-Naphtol (9,4 g) und einem Mol. Chloracetal (10 g) zusammenbringt und dies Gemisch 6 Stunden auf 160—170° C. im Rohr erhitzt. Der Rohrinhalt, der sich dabei bräunt, ist von reichlichen Mengen fein verteilten Kochsalzes durchsetzt. Beim Behandeln mit Wasser erhält man ein zu Boden sinkendes schweres Öl, das nach dem Durchschütteln mit Natronlauge ausgeäthert und im Vacuum destilliert wird. Bei 17 mm Druck geht das Acetal bei 206—207° C. als farbloses Öl über. Spec. Gewicht = 1,0654 bei 14°, $n_{(D)} = 1{,}557$ bei 16°.

Die Ausbeute an Acetal, welches weder Silberlösung noch Fehling'sche Lösung reduciert, beträgt 70 % der Theorie.

Analyse[1]: 0,0938 g gaben 0,0686 g H_2O und 0,2546 g CO_2.

Ber. Proc. C = 73,85, H = 7,69
Gef. „ C = 74,02, H = 8,12.

Der

β-Naphtoxylacetaldehyd

$C_{10}H_7 . O . CH_2 . CH(OH)_2$

wurde genau wie der Phenoxylacetaldehyd von Pomeranz[2] erhalten, indem das Acetal einige Zeit mit Wasser und einigen Tropfen 10%iger Schwefelsäure am Rückflusskühler gekocht wurde. Nach dem Erkalten wird die weisse Masse aus sehr viel kochendem Wasser umkrystallisiert, wobei man den Aldehyd von obiger Zusammensetzung in feinen weissen Nadeln erhält. Fehlingsche Lösung und ammoniak. Silberlösung wird von diesem stark reduciert. Sehr löslich in Äther, Alkohol, Benzol etc., schwer in Wasser.

[1] Anal. des Herrn Gieseke.

[2] Monatshefte f. Chemie 15, 739.

Analyse[1]:

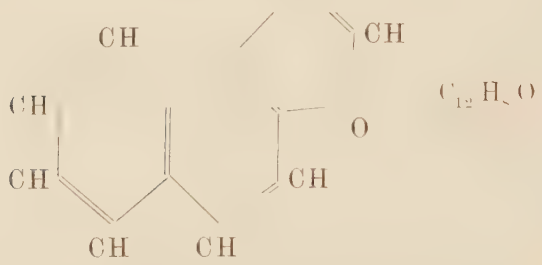
I. 0,0654 g gaben 0,1688 g CO_2 und 0,0371 g H_2O.
II. 0,0728 g gaben 0,1872 g CO_2 und 0,0397 g H_2O.

Ber. für $C_{10}H_7 . O . CH_2 . CH . (OH)_2$

Proc. C = 70,59, H = 5,88
Gef. „ I C = 70,40, H = 6,27
„ „ II C = 70,12, H = 5,90.

Von den Derivaten bildet das Semicarbazon schöne weisse Krystalle vom Smp. 182° C., das Phenylhydrazon vom Smp. 145°.

β-Naphto-α-furan

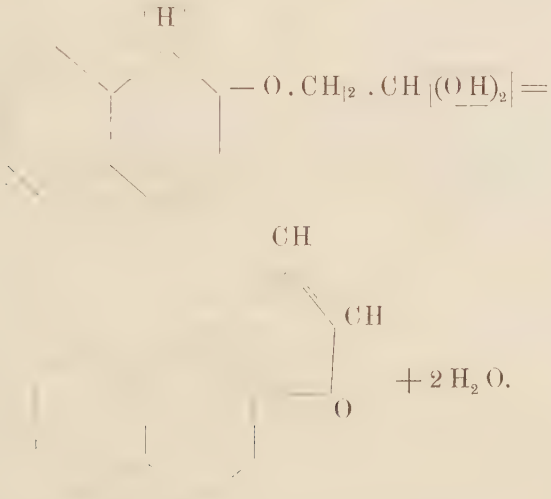


$C_{12}H_8O$

Nach verschiedenen vergeblichen Versuchen mit den gebräuchlichen Condensationsmitteln zeigte es sich, dass ein Gemisch von Chlorzink mit Eisessig hervorragend befähigt ist, Aldehyde der beschriebenen Art in ringförmige Körper überzuführen, ohne das gebildete Furan gleich wieder in erheblichem Masse zu zerstören. Zweckmässig wird ein Teil Aldehyd zu einer Auflösung von 3 Teilen Chlorzink in 10 Teilen Eisessig zugesetzt, das Gemisch in diesem besonderen Falle nicht über 10 Minuten rückfliessend erhitzt und sodann in Wasser gegossen. Die gelblichweiss getrübte Flüssigkeit wird jetzt der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, wobei eine farblose krystallinische Substanz übergerissen wird, die das β-Naphto-

[1] Anal. des Herrn Gieseke.

α-furan darstellt. Noch einmal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bildet es schöne silberglänzende Nadeln vom scharfen Smp. 60—61° C., die einen schwachen eigentümlichen, etwas an Naphtylamine erinnernden Geruch besitzen und sich unverändert aufbewahren lassen. Die Condensation erfolgt zweifellos in dem Sinne:



Die Analyse[1] ergab folgendes Resultat: 0,1607 g gaben 0,5053 g CO_2 und 0,0730 g H_2O.

Ber. für $C_{12}H_8O$

Proc. C = 85,71, H = 4,76

Gef. „ C = 85,75, H = 5,04.

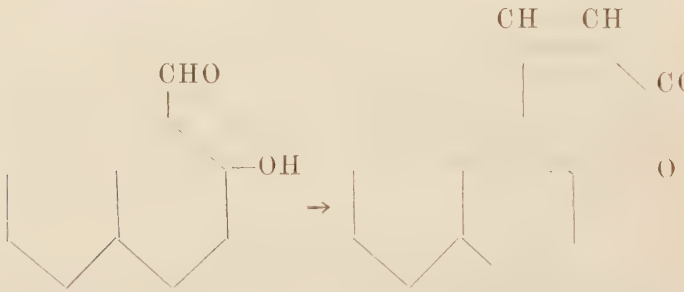
Das Naphtofuran zeigt alle Reactionen der methylierten Verbindung, sowie überhaupt die der Cumarone; so entfärbt seine Lösung in Benzol Bromwasser, die Lösung in conc. Schwefelsäure, die zuerst grün aussieht, wird beim Erwärmen schwach violett und geht schliesslich in dunkelgrün bezw. schmutzig blaugrün über. Mit Pikrinsäure entsteht ein in rotgelben Nadeln krystallisierendes Pikrat vom Smp. 141°, das in Äther, Alkohol und Ligroïn

[1] Anal. des Herrn Gieseke.

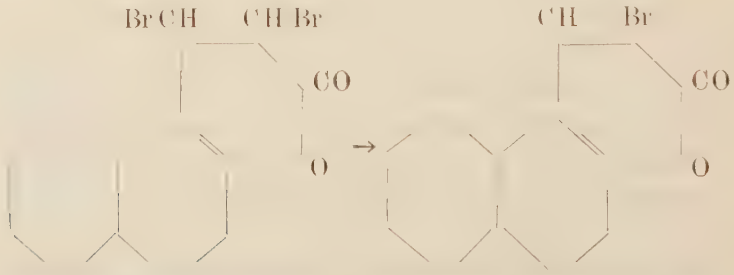
löslich ist. Der Furankörper selbst ist in Äther und Alkohol gleichfalls leicht löslich.

Um die Lagerung des Furanringes zu bestimmen, konnte man sich folgender Reihenfolge von Reactionen bedienen, da durch Oxydation Aufschluss nicht zu erhoffen war.

Der Naphtolaldehyd von Kauffmann[1], in welchem CHO- und OH-Gruppe auf das α- und β-Kohlenstoffatom verteilt sind, ist in ein Cumarin überführbar, und dies, nach dem in der Einleitung Dargelegten schliesslich in ein Cumaron. Dieser Weg erwies sich als gangbar und die einzelnen Phasen werden durch folgende Formeln veranschaulicht:

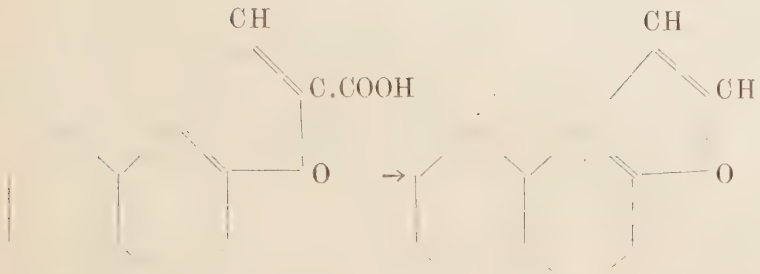


β-Naphtolaldehyd. β-Naphtocumarin.



β-Naphtocumarindibromid. Monobrom-β-naphtocumarin.

[1] Ber. 15, 805.



β-Naphtofurancarbonsäure. β-Naphto-α-furan.

Das zuletzt erhaltene Product erwies sich als identisch mit dem obigen Furan. Die aus dieser Thatsache zu ziehenden Folgerungen sind im theoretischen Teil dargelegt.

Zur Darstellung des schon bekannten

β-Naphtolaldehyds [1]

sei noch bemerkt, dass er sich in viel besserer Ausbeute gewinnen lässt, wenn man das Reactionsproduct zwischen β-Naphtol, Chloroform und Natronlauge nur mit Wasserdämpfen behandelt, wobei von den verschiedenen gebildeten Substanzen nur der Aldehyd langsam übergeht.

Das ebenfalls nach Kauffmann[2] dargestellte Naphtocumarin wurde in das Dibromid übergeführt, das, in bekannter Weise mit alkoholischem Kali behandelt, die

β-Naphtofurancarbonsäure

$$C_{10}H_6 < \begin{matrix} CH^{(\alpha)} \\ O \\ (\beta) \end{matrix} > C.COOH$$

liefert. Die Säure bildet weisse Kryställchen vom Smp. 191°—92° C. Durch Destillation derselben mit Natronkalk erhält man ein beim Abkühlen erstarrendes Öl, das nach dem Umkrystallisieren den gleichen scharfen Smp. von 60—61° C. zeigte, wie das Furan aus dem β-Naphtoxylacetal. Auch das Verhalten gegen conc. Schwefelsäure

[1] Loc. cit.

[2] Ber. 16, 686.

ist durchaus das gleiche, wie bei jenem, so dass beide Substanzen als identisch anzusprechen sind. Es ist übrigens noch zu bemerken, dass bei der Synthese des methylierten wie des nicht methylierten Naphtofurans niemals auch nur eine Spur eines zweiten Isomeren aufgefunden wurde.

α-Naphtoxylacetal

$$C_{10}H_7 \cdot O \cdot CH_2 \cdot CH(OC_2H_5)_2.$$
$$(\alpha)$$

Das Acetal wurde genau wie die β-Verbindung dargestellt. Es ist ein Öl, das unter 18 mm Druck bei 207—208° siedet und bei 14° das spec. Gewicht = 1,0698 besitzt.

Analyse[1]: 0,1350 g gaben 0,3642 g CO_2 und 0,0937 g H_2O.

Ber. Proc. C = 73,85, H = 7,69.
Gef. „ C = 73,56, H = 7,71.

Der daraus durch Verseifung gewonnene Aldehyd, der

α-Naphtoxylacetaldehyd

$$C_{10}H_7O \cdot CH_2CH(OH)_2$$

bildet ein erst allmählich erstarrendes Öl, das beim Umkrystallisieren aus sehr viel Wasser in grossen kugeligstrahligen Aggregaten von 3—4 cm Durchmesser erhalten wird, welche das Aussehen von riesigen Bacteriencolonien haben. Er schmilzt bei 86° C. und ist in den gebräuchlichen organischen Solventien leicht löslich.

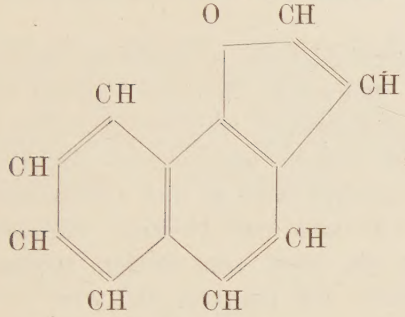
Analyse:

I. 0,17925 g gaben 0,4667 g CO_2 und 0,1042 g H_2O.
II. 0,2137 g gaben 0,5515 g CO_2 und 0,1162 g H_2O.

Ber. Proc. C = 70,59, H = 5,88
Gef. I. „ C = 71,00, H = 6,45
„ II. „ C = 70,37, H = 6,04.

[1] Analysen des Herrn Gieseke.

α-Naphtofuran



$= C_{12} H_8 O$

Zur Darstellung dieses Furans darf der Aldehyd mit dem Chlorzinkeisessiggemisch nur bis zum kurzen Aufkochen erhitzt werden. Bei der nachherigen Destillation der in Wasser gegossenen Flüssigkeit mit Wasserdampf geht der neue Körper in Tröpfchen über, der ausgeäthert, getrocknet und im Vacuum destilliert wird. Das Naphtofuran stellt ein schweres etwas gelblich gefärbtes stark lichtbrechendes Öl dar, das die Glaswandungen nicht benetzt, auch nicht erstarrt und die gewöhnlichen Cumaronreactionen zeigt. In conc. Schwefelsäure löst es sich mit gelbgrüner Farbe, die beim Erhitzen in schmutziges Dunkelblaugrün mit rötlicher Fluorescenz übergeht. Spec. Gew. = 1,1504 bei 14°, $n_{(D)} = 1{,}634$ bei 16°.

Analyse[1]: 0,1898 g gaben 0,5951 g CO_2 und 0,0849 g H_2O.

Ber. Proc. C = 85,71, H = 4,76
Gef. „ C = 85,51, H = 4,96.

Pikrinsäure bildet ein in gelbroten Nadeln krystallisierendes Additionsprodukt vom Smp. 113°, das sich in Äther, Alkohol, Benzol und Ligroin löst.

Analyse[1]: 0,0353 g gaben 3,2 cc feuchten Stickstoff bei 12° und 765 mm.

Ber. Proc. N = 11,02
Gef. „ N = 10,83.

[1] Analyse des Herrn Gieseke.

Synthese des Cumarons aus Phenoxylacetal.

Da die Naphtoxylaldehyde so leicht in Furankörper übergehen, wurde andrerseits derselbe Versuch mit dem Phenoxylacetaldehyd angestellt, welcher, nach Pomeranz[1] dargestellt, die von diesem angegebenen Eigenschaften besass. Ein Teil Aldehyd wird in dem Chlorzinkeisessiggemisch (3 Teile Chlorzink und 10 Teile Eisessig) aufgelöst und damit bis eben zum Sieden erhitzt. Das Reactionsproduct färbt sich braunrot und wird in Wasser gegossen, das sich nun unter Abscheidung von Öltröpfchen trübt. Man übersässigt sofort mit Natronlauge und destilliert das ausserordentlich leicht flüchtige Cumaron mit Wasserdämpfen ab. Es ist übrigens zweckmässiger, für diese Darstellung von dem Acetal selbst auszugehen, und nicht erst den Aldehyd zu bereiten, da dies die Condensation ebenso leicht eingeht, und die Darstellung des Aldehyds nur mit Verlusten verbunden ist. Nach dem Ausäthern und Trocknen über Chlorcalcium geht bei 173—174° C. ein Öl über, das sich als reines Cumaron erwies.

Analyse: 0,0668 g gaben 0,0325 g H_2O und 0,1984 g CO_2.

Ber. für C_8H_6O

Proc. C = 81,35, H = 5,08.

Gef. „ C = 81,00, H = 5,41.

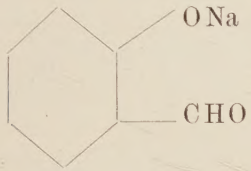
Das aus dem Cumaron dargestellte Pikrat zeigte den richtigen Smp. 102° C.

Somit ist erwiesen, dass sich auch die Phenoxylacetale in die zugehörigen Cumarone überführen lassen, wie durch weitere Untersuchungen demnächst noch eingehender dargethan werden wird.

[1] Loc. cit.

Synthese des α-Acetylcumarons.

Lässt man auf das trockne, in Benzol suspendierte Natriumsalz des Salicylaldehyds 1 Mol. Chloraceton einwirken, so tritt, unter Abscheidung von Chlornatrium und Austritt von Wasser, gleichzeitiger Ringschluss ein und es entsteht α-Acetylcumaron



$$+ Cl.CH_2.CO.CH_3 =$$

$$+ NaCl + H_2O.$$

Man destilliert das Benzol aus dem Wasserbade ab und treibt die neue Verbindung mit Wasserdämpfen über, die sich schon teilweise im Kühler in perlmutterglänzenden, angenehm riechenden Krystallen absetzt. Diese lösen sich ziemlich in Wasser, leicht in heissem, sehr leicht in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Petroläther. Aus Benzol erhält man bei langsamem Verdunsten dicke, derbe Tafeln, die bei 74—75° C. schmelzen.

Analyse: 0,2530 g gaben 0,1260 g H_2O und 0,6975 g CO_2.

Berechnet für $C_{10}H_8O_2$

Proc. C = 75,00, H = 5,00.

Gef. „ C = 75,18, H = 5,53.

Die Substanz liefert beim Schmelzen mit Ätzkali Cumaron vom Sdp. 173—174° C. und bei der Oxydation mit Permanganat die bekannte Cumarilsäure vom Smp. 190—191° C.